UNTERSCHIEDE IN DER ROSTNEIGUNG EINIGER EISENMATERIALIEN.

VON DER K. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN (DOKTOR-INGENIEURS) GENEHMIGTE

DISSERTATION

VORGELEGT VON

Dipl.-Ing. ALWIN SCHLEICHER
AUS DÜREN (RHEINLAND)

REFERENT: PROFESSOR DR. WILHELM MUTHMANN.
KORREFERENT: PROFESSOR DR. GUSTAV SCHULTZ.

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 22. DEZEMBER 1908.

HALLE A. S.
DRUCK DER BUCHDRUCKEREI DES WAISENHAUSES.
1909.

UNTERSCHIEDE IN DER ROSTNEIGUNG EINIGER EISENMATERIALIEN.

VON DER K. TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU MÜNCHEN ZUR ERLANGUNG DER WÜRDE EINES DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN (DOKTOR-INGENIEURS) GENEHMIGTE

DISSERTATION

VORGELEGT VON

Dipl.-Ing. ALWIN SCHLEICHER
AUS DÜREN (RHEINLAND)

ACAD. LAUBAT. BIBL.

REFERENT: PROFESSOR DR. WILHELM MUTHMANN.
KORREFERENT: PROFESSOR DR. GUSTAV SCHULTZ.

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 22. DEZEMBER 1908.

HALLE A. S.
DRUCK DER BUCHDRUCKEREI DES WAISENHAUSES.
1909.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555407_0031

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Oktober 1906 bis Juli 1908 unter liebenswürdigem Beistand von Herrn Professor Dr. G. Schultz und Herrn Professor Dr. E. Heinke im chem.-techn. Laboratorium und im elektrotechnischen Laboratorium der kgl. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, hiermit beiden Herren meinen besten Dank für ihr Entgegenkommen, sowie für ihre mannigfachen Ratschläge und Anregungen auszusprechen.

Desgleichen bin ich den Herren: Aktiengesellschaft Friedrich Krupp in Essen, J. A. Maffei, Maschinenfabrik Hirschau bei München, und Eberhard Hoesch u. Söhne in Düren für die Liebenswürdigkeit, mit der sie mir Material für die vorliegenden Untersuchungen zur Verfügung stellten, zu großem Dank verpflichtet.

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
A. Einleitung	9 — 11
B. Experimenteller Teil	11
I. Eisen gegen Eisen.	
a) Orientierende Vorversuche (blankes, verrostetes und vorbehandeltes Eisen)	11 — 19
b) Spannungsreihe: Schmiedeisen, Stahl, Gußeisen	19 — 22
c) Spannungsreihe: Flußeisen, Nickel-, Wolfram- und Chromstahl	22 — 23
d) Gußhaut, Walzhaut, Oxydschicht	23 — 24
II. Eisen gegen Normalelektrode.	
a) Orientierende Vorversuche, vorbehandeltes Eisen	24 — 26
b) Spannungsreihe: Schmiedeisen, Stahl, Gußeisen	26 — 28
c) Spannungsreihe: Flußeisen, Nickel-, Wolfram- und Chromstahl	28 — 29
C. Zusammenfassung	29 — 33
Anhang:	
Literaturauszug	33 — 34
Belegzahlen	34 — 38
Tabellarischer Auszug	38 — 41

A. Einleitung.

Bei der großen Verwendung, die in unserer Zeit das Eisen dank seiner überaus mannigfachen Eigenschaften findet, ist es gewiß von Interesse, einem seiner Grundübel, seiner Neigung zum Rosten, nachzugehen. Solange das Eisen bekannt war, ist wohl auch der Rost vom Menschen gefürchtet und bekämpft worden, und man kann annehmen, daß er schon bald Mittel und Wege fand, ihn zu bannen, zumal ja in früherer Zeit der Wert dieses Metalls seiner schwierigen Gewinnung wegen viel größer war, als in unseren Tagen. Rationell aber wurde jener Kampf gegen den Rost erst dann geführt, als man anfing, die Chemie in den Dienst der Menschheit zu stellen und auch den Rost ihrer Kritik unterzog. Er erwies sich hierbei als eine Sauerstoffverbindung des Eisens.

Aber damit war die Frage nicht erschöpft, man wollte auch wissen, wie er entstand und was ihn verursachte. Man mochte das Eisen bringen wohin man wollte, sei es in den Erdboden, sei es in die Luft, sei es ins Wasser, immer und immer entstand auf ihm dieselbe braune Masse, die es unbrauchbar machte.

Lange Zeit wurde der Kohlensäure der Luft und des Wassers die Schuld an dem Zerfall des Eisens zugeschrieben und sie die Ursache des Rostens genannt. In unseren Tagen ist man freilich zu der Einsicht gelangt, daß man die Neigung des Eisens zum Rosten als Charakteristikum desselben hinzunehmen hat, und daß es nicht wissenschaftlich ist, nach der Ursache des Rostens zu fragen, vielmehr nach den Bedingungen dazu. Die Kohlensäure wird heute noch vielfach als der heimtückische Feind des Eisens angesehen, der mit diesem zunächst ein basisches Karbonat bildet, das durch Wasser und Sauerstoff in das Hydroxyd, die wässerige Form des Rostes, und freie Kohlensäure zerlegt wird, die nun von neuem das Eisen angreifen kann.

Aber über diese Theorie hat heute die Wissenschaft endgültig den Stab gebrochen. Wir wissen, daß der Einfluß der Luftkohlensäure sehr klein ist, so daß man ihre Wirkung fast vernachlässigen kann (18 und 41 und 44, 4).[1] Indes auch über die Rolle des Wassers und des Luftsauerstoffs war man sich so bald nicht klar. Zu Anfang des vergangenen Jahrhunderts stritten sich Hall und Thénard darüber, ob der Sauerstoff des Rostes aus dem Wasser oder aus der Luft stamme. Auch diese Frage ist heute entschieden. Wir wissen, daß sowohl Wasser als auch Sauerstoff und zwar insbesondere der im Wasser gelöste und aus der Atmosphäre in es hineindiffundierende Sauerstoff zum Rostprozeß unbedingt erforderlich sind. Dies spricht sich auch in der von Traube aufgestellten Wasserstoffsuperoxyd-Theorie aus, nach der diese Verbindung intermediär entsteht und je nach dem Maße ihres Entstehens die Korrosion des Eisens begünstigt.

Hier klingt aber noch ein anderes Moment herein, das auch schon die Kohlensäuretheorie zu berücksichtigen hatte, nämlich die Tatsache, daß gewisse Lösungen, z. B. die der Alkalien, das Rosten verhindern.

Die Kohlensäuretheorie glaubte in dem Alkali ein Absorbens für jene Säure gefunden zu haben, die Wasserstoffsuperoxyd-Theorie in ihr die Wirkung der OH″-Ionen zu erkennen, durch die die Bildung von schädlichem Wasserstoffsuperoxyd verhindert wurde.

Im Ausbau und in der Verfechtung dieser Theorien wurden noch weitere Entdeckungen gemacht, so die der schützenden Wirkung von Kaliumbichromat- und von Kaliumpermanganatlösungen, durch die in die Rostfrage nun auch die von der Passivität des Eisens hineingezogen wurde, jener Eigentümlichkeit desselben, durch kurzes Verweilen in konz. Salpetersäure einige Zeit lang für Säuren unangreifbar zu sein. Auch über diese Seite der Rostfrage liegen heute inter-

1) Die eingeklammerten Zahlen entsprechen den Nummern des Literaturauszuges, die Zahl nach dem Komma der Seite (siehe Anhang S. 33).

essante und sehr exakte Versuchsresultate vor und sind aus den gleichen Händen auch weiterhin zu erwarten. Ihnen ist zu verdanken, daß wir über manchen Irrtum, der sich in die Rostfrage eingeschlichen hat, aufgeklärt sind (44).

Indes hat das Rostproblem noch eine zweite Seite, die ebensoviele ungelöste Fragen und wohl auch ebensoviele Irrtümer enthält als jene andere. Es ist die Frage, in welcher Art und Weise wohl die Natur des Materials von Einfluß auf die Rostbildung ist.

Schmiedeisen, Stahl und Gußeisen verkörpern in ihren physikalischen Eigenschaften fast drei verschiedene Elemente, und je mehr man sich auch über ihre chemische Zusammensetzung klar wurde, je mehr man diese absichtlich differierte, um so näher lag es, auch Unterschiede im Rostangriff zu vermuten. Verrostungsunterschiede, wie man sie in der Praxis fand, schienen diese Vermutungen zu bestätigen. Bald aber war es jenes, bald dieses Material, das stärker verrostet war, und so wurden schon frühzeitig vergleichende Untersuchungen angestellt, die allerdings zu den widersprechendsten Resultaten führten.

Im folgenden soll auf diese Frage etwas näher eingegangen werden, und so mag es am Platze sein, an jenen vergleichenden Untersuchungen Kritik zu üben.

Man findet solche im allgemeinen bei allen neueren Veröffentlichungen, insbesondere bei den interessanten Versuchen von C. Diegel (23 und 33) und denen von M. L. Gruner (13). Die Frage, ob Fluß- oder Schweißeisen gegen Rostangriff beständiger sind, haben H. Otto (19) und Rudeloff (27) zugunsten des ersteren entschieden. Die übrigen aber entbehren zumeist jeglicher Systematik und jeglicher wissenschaftlichen Würdigung des Rostprozesses selbst (44, 30). Man glaubte und glaubt heute noch vielfach, die Einwirkung von verdünnten Säuren oder diejenige von Wasser, das von Luft durchströmt wird, derjenigen des ruhigen Wassers, des Wasserdampfes, des Seewassers oder der feuchten Luft gleichstellen zu können. Man benutzte einmal bearbeitetes, zum anderen unbearbeitetes Material und schuf so eine Unmenge von scharf zu unterscheidenden Einzelfällen, daß Einsichtige sehr bald zu dem Schluß kamen, Unterschiede im Material seien fast zu vernachlässigen und das Schwergericht ruhe auf der Anordnung der Anlage, auf der Anwesenheit und der Möglichkeit von Sauerstoff-, Kohlensäure- und Wasserzutritt (25 und 34 und 44).

Aber man geht weiter. Man glaubt auch aus der chemischen Beschaffenheit, aus dem Vorwiegen von Kohlenstoff, Silicium, Phosphor und Mangan und der Art ihrer Bindung Rückschlüsse ziehen zu dürfen. So ist es möglich, daß heute vielfach in Technikerkreisen der Glaube herrscht, der Graphitgehalt des Roheisens z. B. verhindere dessen rasche Korrosion, er vermindere beispielsweise die Leitfähigkeit für elektrische Ströme, die als lokalelektrische oder als vagabundierende den Rostprozeß einleiten und beschleunigen sollen.

Die zerstörende Wirkung vagabundierender Ströme konnte in einigen Fällen nachgewiesen werden (26 und 28), ebenso ließ sich die Existenz von Spannungsunterschieden an der Oberfläche einzelner Metallstücke zeigen (40 und 41). Was aber den Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Materials anbetrifft, so herrscht in vielen Punkten noch heute große Uneinigkeit. So kommt es auch, daß der Techniker, über die Rostneigung seiner Materialien befragt, vorzugsweise nach Beobachtungen aus der Praxis urteilt und eine Streitfrage über die Rostneigung von Guß- und Schmiedeisenrohren, die zu Wasserleitungszwecken Verwendung finden sollten, entbrennen konnte.

Zudem leidet das Problem auch an einem Übel versuchstechnischer Art. Fast allgemein bestimmt man noch heute den Rostangriff des Eisens aus dem Gewichtsverlust, den es beim Rosten erleidet. Mit anderen Worten, man bestimmt ihn aus dem Grad der Verrostung, muß also zu diesem Zweck die Versuchsobjekte solange verrosten lassen, daß man deutliche Unterschiede erhält und von Unregelmäßigkeiten der Eisenoberfläche unabhängig ist (44, 36). Will man das unter möglichst geringem Zeitaufwand ausführen, so sucht man den Prozeß zu beschleunigen, und so wird es verständlich, warum man zu so rigorosen Mitteln, wie es verdünnte Säuren sind, greift.

Die neueren Forschungen an Elektroden und Elektrolyten haben uns jedoch in der Nernstschen „Elektrolytischen Lösungstension“ einen Ausdruck gegeben, der auch auf die Verhältnisse von Eisen in Wasser anwendbar ist. Mit ihm kann man direkt das Bestreben eines Metalls, in den Ionenzustand überzugehen, messen; mit anderen Worten: Der elektrolytische Lösungsdruck eines Eisenmaterials ist auch ein Ausdruck für die Rostneigung desselben.

Damit schließt sich diese Untersuchung derjenigen Theorie an, die das Rosten des Eisens als einen elektrolytischen Vorgang bezeichnet.

Will man also rationell an die Frage nach den Unterschieden der Rostneigung herantreten, so heißt es vor allem, die Bedingungen des Rostprozesses studieren, dann erst kann die Messung der Neigung verschiedener Materialien vorgenommen werden.

Ein großes Kapitel nimmt in der Rostfrage die schützende Wirkung eines Metalles ein, das mit einem anderen leitend verbunden ist. Hierbei zeigt es sich, daß stets das unedlere stärker angegriffen und das edlere geschützt wird. In kleinerem Maßstabe findet man auch hierüber in der Literatur allenthalben Bemerkungen. Ausgedehntere Versuche sind jedoch von C. Diegel (33) gemacht worden. Bei diesen handelt es sich nicht nur um Kupferlegierungen und ihr Verhalten in Seewasser, sondern auch um Versuche über den Einfluß des Phosphors und des Nickels in Flußeisen. Sie führen zu einer Spannungsreihe der untersuchten Metalle und zu mehreren allgemeinen Schlußfolgerungen, von denen hier folgende erwähnt werden sollen (33, 182):

„. . . . . die Differenz im Gewichtsverlust zweier im Seewasser miteinander in Berührung stehender Eisensorten ist um so augenfälliger, je größer die Potentialdifferenz zwischen diesen beiden Eisensorten ist.

. . . . . (Es) wird diejenige am stärksten angegriffen, die in der Spannungsreihe dem Zink am nächsten steht.

. . . . . bei allen isoliert ausgehängten, halb in Seewasser eingetauchten verschiedenen Eisensorten ist der Gewichtsverlust um so geringer, je größer die Potentialdifferenz zwischen dem Eisen und dem Zink ist."

B. Experimenteller Teil.

I. Eisen gegen Eisen.

In Anlehnung an die in der Einleitung erwähnten Versuche von C. Diegel soll im folgenden versucht werden, eine Anzahl technischer Eisensorten gleichfalls in eine solche Spannungsreihe zu bringen. Zu gleicher Zeit soll diese aber auch ein Ausdruck für die Rostneigung darstellen und so wurde in den nun zu beschreibenden Versuchen als Versuchsflüssigkeit nicht ein beliebiger Elektrolyt, sondern Leitungswasser verwendet. Es wurden also je zwei Eisenplatten der verschiedensten Art und Oberflächenbeschaffenheit in solches getaucht und ihre Spannungsdifferenz gemessen, so z. B. eine gußeiserne Platte und eine schmiedeiserne oder eine Stahlplatte.

a) Orientierende Vorversuche. Diese Messungen erforderten eine Reihe orientierender Vorversuche, die hier zunächst erwähnt werden sollen.

Von Dr. Sack sind im Jahre 1898 an der physikalisch-technischen Reichsanstalt solche Spannungsdifferenzen gemessen worden (23 und 33). Hier handelt es sich um verschiedene Kupferlegierungen, deren Beständigkeit in Seewasser auf galvanometrischem Wege bestimmt wurde. Es wurden die isoliert in Seewasser getauchten Metallstäbe über einen Vorschaltwiderstand von 10^5 Ohm mit einem Deprez-d'Arsonal-Galvanometer, das nach Millivolt geaicht war, verbunden und aus dem Ausschlag des Lichtzeigers die Anzahl Volt bestimmt.

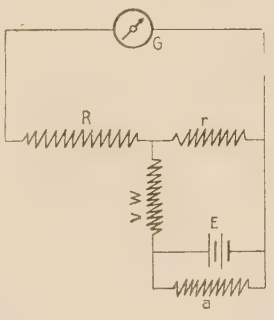

Fig. 1.

Bei den hier zu beschreibenden Versuchen wurde eine Schaltordnung gewählt, wie sie zur Bestimmung der Polarisation in arbeitenden Elementen gebräuchlich und in Fig. 1 skizziert ist. Hierin bedeuten: *G* ein Galvanometer, und zwar ein Drehspulen-Galvanometer von Edelmann, *V. W.* einen Vorschaltwiderstand und *R* und *r* Schaltungswiderstände zur Regulierung und aperiodischen Dämpfung des Galvanometerausschlages, der als Lichtzeiger auf einer Skala sichtbar war. *a* bedeutet einen Widerstand, durch den ein Arbeitsstrom reguliert wird. *E* ist das Element. Es bestand aus einem Glasgefäß mit einem Durchmesser von 113 mm und einer Höhe von ca. 190 mm und wurde unmittelbar vor jedem Versuch mit $1\,^1/_2$ l Wasser angefüllt und dann in dasselbe die Platten getaucht. Diese selbst hatten eine Ausmessung von 144:95:6 mm und

trugen in gleicher Höhe eine 6 mm Durchbohrung. In dieser hingen beide auf einem Glasstab, der so mit Korken versehen war, daß die Platten ihre Lage nicht ändern konnten und ihr gegenseitiger Abstand stets derselbe blieb. Er betrug in diesen Versuchen 50 mm, die Eintauchtiefe der Platten 115 mm. Der Kontakt an die Anschlußdrähte wurde durch Aufpressen dieser auf das blanke Metall mittels Klemmschrauben hergestellt.[1] Durch diese Versuchsanordnung waren stets gleiche Anteile der Platten von ein und demselben Elektrolyt umgeben, somit für beide gleiche Bedingungen vorhanden. Es wurde darauf geachtet, daß die Korke stets trocken blieben und das Gefäß nicht unnötig bewegt wurde. Ferner ist zu erwähnen, daß der Raum, in dem die Messungen vorgenommen wurden, im Sommer wie im Winter eine wenig schwankende Durchschnittstemperatur von 18° C hatte und daß die Luft nicht durch accessorische Bestandteile, Gase und Dämpfe, wie sie in chemischen Laboratorien leicht vorkommen, verunreinigt war. Das als Elektrolyt dienende Leitungswasser wurde stets ein und demselben Hahn entnommen und dürfte den in Tabelle I angegebenen Gehalt an Kalk, Magnesia usw. besitzen.

Tabelle 1. Resultate der Wasseruntersuchung nach den Angaben des Münchener Wasserwerkes.

	mgr pro Liter	
	1905	1907
Abdampfrückstand	275,0	285,5
Chlor	4,0	5,2
Ammoniak	—	—
Salpetrige Säure	—	—
Salpetersäure	—	—
Sauerstoffverbrauch zur Oxydation organischer Substanzen	0,82	0,672
Kalk	112,8	108,8
Magnesia	33,16	32,2
Gesamthärte	15,9°	14,4°
Durchschnittstemperatur	8,5° C	—

Die zu den Versuchen verwendeten Platten wurden, soweit es sich um blankes Material handelte, kurz vor jedem Versuch aufs Gewissenhafteste mit Schmirgelleinen abgeschmirgelt und zwar, wenn nötig, zunächst mit grobem und dann mit feinerem. Darauf wurden sie mit einem trockenen Tuche oder Lederlappen abgerieben.

Die ersten Versuche galten der Feststellung von Spannungsunterschieden zwischen blankem und bereits verrostetem Material. Dies erforderte jedoch zunächst das Studium des Verhaltens von zwei blanken und zwei verrosteten Platten von gleicher Provenienz. Es wurden also in Versuch I zwei verrostete Platten aus demselben Material (Flußeisen) voneinander isoliert in Leitungswasser eingehängt und in obiges Schaltungsschema — unter Weglassen des Arbeits-Stromkreises — eingeschaltet. Es zeigte sich hierbei, wie auch bei allen folgenden Versuchen eine ständige Veränderung der auftretenden Klemmenspannung, die sich als Schaulinie in einem Koordinatensystem darstellen läßt. In dieses wurde die Zeit, als Abszisse, und der Ausschlag des Lichtzeigers, als Ordinate, eingetragen. Fig. 2, Schaulinie 1.[2] Die Spannung setzt im Moment des Eintauchens ziemlich hoch ein und erreicht nach 90 Minuten den Nullwert. Gleichzeitig vollzog sich an den Platten folgende Änderung. Die eine der beiden verrosteteten Platten bedeckte sich mit Gasblasen, während die andere eine dichte Schicht trüber Schlieren in die Flüssigkeit aussandte, und zwar war dies die negative Elektrode. Auch die positive Platte sandte solche — höchs wahrscheinlich aus Ferro- und Ferrihydroxyd bestehenden — Schlieren aus, wenn auch in weit geringerem Maße. Andererseits trug auch die negative Platte einige wenige Gasblasen. Fig. 3. Charakteristisch für diese Schlieren, die bei allen Versuchen beobachtet wurden, ist ihre heliblaue, milchige Farbe und die mitunter bizarren Formen, die sie annehmen. Sie bewegen sich zunächst fast horizontal von der Platte weg, sinken dann aber zu Boden. Auch bilden sie sich am stärksten auf der der anderen Platte zugekehrten Seite. Allmählich füllte sich die ganze Flüssigkeit mit solchen Schlieren an und wenn sie ganz trüb war, hatte auch die Spannung den Nullwert erreicht.

1) In der Abbildung nicht sichtbar.
2) Siehe auch den tabellarischen Auszug (Anhang Seite 38).

Dieser Versuch wurde mehrmals wiederholt, und zwar wurden die Platten jeweils zwischen zwei Versuchen durch Hängenlassen an der Luft getrocknet. Es stellte sich dann regelmäßig von neuem eine Spannung ein.

Versuch 2. Derselbe Versuch wurde nun bei ungeänderter Schaltung mit denselben Platten in blankem Zustand ausgeführt. Den Verlauf der Spannung zeigt Fig. 2, Schaulinie 2. Die Spannung fiel nach dem Eintauchen bis über den Nullpunkt hinaus, stieg dann aber wieder an. Hier lag also ein zweifacher Wechsel der Pole vor. Beide Platten sandten Schlieren aus, die sich aufeinander zu bewegten. Am Ende der dreistündigen Beobachtung war die Flüssigkeit fast ganz trüb, doch wurden von der negativen Elektrode mehr Schlieren ausgesandt, als von der positiven. Auch dieser Versuch wurde mehrmals wiederholt. Im Vergleich zu den Versuchen mit den verrosteten Platten zeigte sich eine geringere Anfangsspannung. Während der Polwechsel ließ sich ein Vorherrschen von Gasblasen und Schlieren an einer der beiden Platten nicht beobachten.

Es muß indes gleich hier erwähnt werden, daß bei keiner Wiederholung der Versuche für markante Punkte der Kurven, wie Anfangsspannung, Spannungsminima und -maxima in bezug auf beide Koordinaten, gleiche Werte gefunden wurden. Charakteristisch ist nur der Verlauf der Kurve, ihr Steigen und Fallen und der Polwechsel.

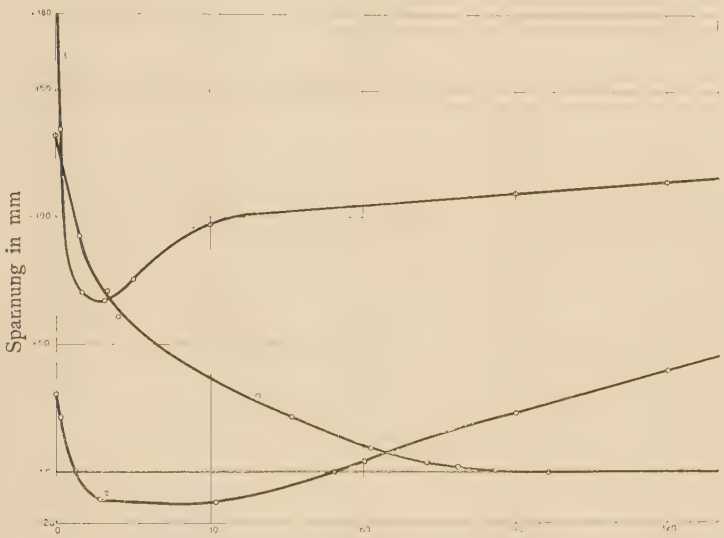

Fig. 2.

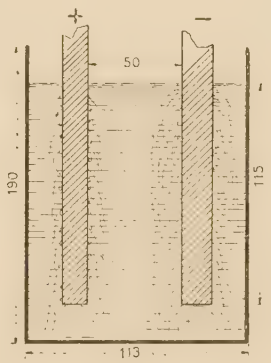

Fig. 3.

Versuch 3. Nun folgte der Versuch mit einer blanken und einer verrosteten Platte. Den Verlauf der Spannung während der ersten halben Stunde zeigt Fig. 2, Schaulinie 3. Sie sinkt zunächst, steigt dann aber wieder und zwar ohne Polwechsel an. Die blanke Platte bleibt stets negativ, die Schlierenbildung ist nicht so stark wie in dem vorherigen Versuch, indessen ganz ausgesprochen an der blanken Platte. Erst mit dem Erreichen des Minimums der Spannung werden auch an der rostigen Platte Schlieren sichtbar. Die Spannung steigt im Verlaufe der Versuche weit über den beobachteteten Anfangswert hinaus, erreicht nach 7 — 9 Stunden ein Maximum, von dem aus sie sehr unregelmäßig abfällt. Bei diesem Maximum ist die Flüssigkeit ganz trüb und zwar hellbraun und enthält einen Bodensatz in Form brauner Flocken. Die blanke Platte ist mit einer gleichmäßigen lauchgrünen Schicht überzogen, unter der sich blankes Metall befindet und trägt an ihrem oberen Teil, also dem, der dem Eindringen des Luftsauerstoffes am stärksten ausgesetzt ist, braune Rostflecken. Die verrostete Platte erhält gegen Ende der Versuche eine dunklere Nuance. Benutzt man bei der Wiederholung des Versuches stets dieselben Platten und erhält die negative, die beim Herausnehmen an der Luft rostet, durch Abschmirgeln wieder blank, die positive aber durch Hängenlassen an der Luft trocken, so erzielt man stets höhere Werte für die Anfangsspannung und das Spannungsminium. Es zeigt sich weiterhin, daß es für den Verlauf der Kurve von Wichtigkeit ist, ob der Stromkreis geöffnet oder geschlossen wird. Bei offenem Stromkreis tritt eine Erhöhung der Spannung ein, und zwar unabhängig davon, ob diese im Steigen oder im Fallen ist. Dies veranschaulichen Fig. 4, Schaulinie 1 und 2.

Um zu erkennen, in welcher Weise diese Spannungsänderungen von der Gegenwart und dem ungehinderten Luftzutritt abhängig sind, wurden in Versuch 4 die beiden Platten aus Versuch 3 in destilliertes Wasser getaucht, das im Wasserstoffstrom ausgekocht und erkaltet war. Gleich nach Eintauchen der Platten wurde die Flüssigkeitsoberfläche mit einer dicken Schicht säurefreien Maschinenöls bedeckt.

Die niedere und schwankende Spannung steigt bei geschlossenem Stromkreis zunächst an, um dann im Verlauf von 24 Stunden langsam abzufallen, wobei sich eine geringe Erhöhung bei zeitweise unterbrochenem Stromkreis beobachten läßt. Es treten nur sehr wenig Schlieren auf, die Flüssigkeit wird allmählich trübe, indem sich von der verrosteten Platte das braune Oxyd ablöst und diese ein schwarzes Aussehen annimmt. Im Vergleich zu den vorherigen Versuchen jedoch sind die Spannungsänderungen sehr gering, die Pole sind dieselben, es ist die blanke Platte negativ, die verrostete positiv. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß der Elektrolyt in diesen Versuchen eine andere Zusammensetzung besitzt und entgegen den vorherigen Versuchen Wasserstoff anstatt Luft in Lösung enthält, deren beider Absorptionskoeffizienten bei Temperaturen zwischen 10 und 20° C und 760 mm Druck nicht weit voneinander differieren.[1] Außerdem kommt das Absorptionsvermögen des Öls für Luftsauerstoff in Betracht, ganz abgesehen davon, daß die Ölschicht infolge der größeren Adhäsion zu den aus dem Wasser ragenden Platten nicht überall gleichmäßig dick ist, ja sogar leicht zerreißt und somit dem Luftsauerstoff freien Zutritt gewährt. Es ist auch sehr wahrscheinlich, daß etwas Luftsauerstoff mit den Platten, insbesondere der verrosteten, in die Flüssigkeit gebracht wurde. Auch ist zu bedenken, daß mit Abschließen der Luft auch deren Kohlensäure, eine das Rosten beschleunigende Verbindung, beseitigt wurde. Somit sind diese Versuche nicht ganz einwandfrei. Sie zeigen jedoch, daß das allmähliche Ansteigen der Spannung und in verringertem Maße die Wirkung der Stromkreisunterbrechung von der Gegenwart des Sauerstoffes abhängig sind.

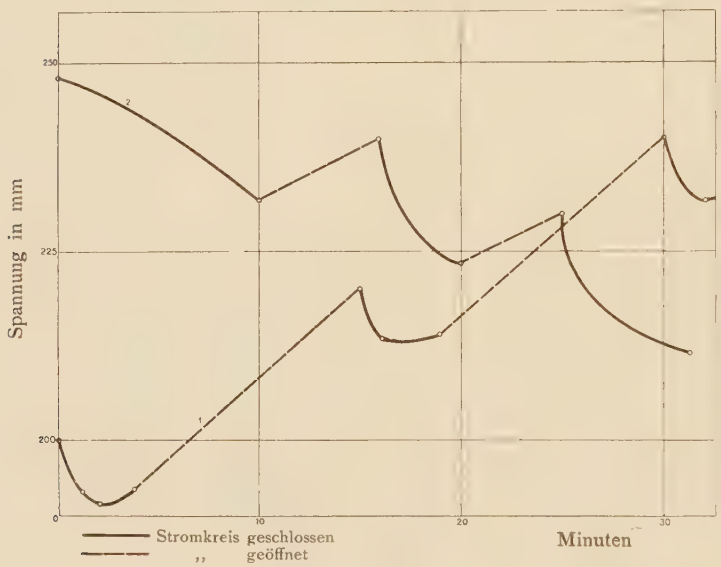

Fig. 4.

Walker, Cederholm und Bent (41) haben indessen gezeigt, daß die Geschwindigkeit des Rostens in Wasser eine lineare Funktion des Partialdruckes des über dem Wasser in der Atmosphäre befindlichen Sauerstoffes ist. Auch von E. Heyn und O. Bauer sind Versuche in dieser Hinsicht gemacht worden (44, 9).

In Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Forscher (44, 53) erweist sich hier das bereits oxydierte Eisen dem blanken gegenüber als positiv, obgleich dem unter der Oxydschicht sich befindenden Metall die Möglichkeit, Eisen in Lösung zu schicken, nicht genommen ist. Wird nun solches Eisen an jener Platte in den Versuchen, wie gezeigt, erst nach einiger Zeit sichtbar, so ist damit nicht ausgeschlossen, daß nicht schon gleich zu Anfang Eisen in Lösung geht, da dieses nicht nur als kolloidales Oxyd unsichtbar bleiben, sondern auch als Hydrogel in den Poren des Rostes zurückgehalten werden kann.[2] Jedenfalls ist in den Versuchen mit freiem Luftzutritt den beiden Platten die Möglichkeit gegeben, unter gleichen Bedingungen zu rosten. Zeigt sich aber, daß sich die Spannung im Verlaufe der ersten Stunden stark, späterhin aber schwächer ändert, so läßt dies den Schluß zu, daß sich auch beide Platten zunächst nicht gleich-

1) Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen. 3. Aufl. 599—604.
2) Nach Abfiltrieren der Schlieren ließ sich im Elektrolyt kein Eisen nachweisen.

mäßig verändern, d. h. daß sich der Rostprozeß an beiden mit verschiedener Geschwindigkeit vollzieht. Des weiteren lehren die Versuche, daß die Spannung abhängig davon ist, ob die beiden Platten metallisch miteinander verbunden sind oder nicht. Da beim Unterbrechen des Stromkreises stets dasselbe, nämlich eine Erhöhung der Spannung eintritt, so ist damit gezeigt, daß die metallische Verbindung von großem Einfluß auf den Rostprozeß sein kann.

Auf Grund der obigen Versuchsresultate wurde nun das Verhalten verschiedenartigen Metalls in obiger Anordnung und bei freiem Sauerstoffzutritt studiert.

Es kamen eine Platte aus Schmiedeisen und eine solche aus Gußeisen zur Verwendung. Die Oberfläche der eintauchenden Teile berechnet sich aus den Abmessungen 70 : 70 : 3 mm. Die erstere dieser, die Eintauchtiefe, war in einigen Versuchen um 2 bis 3 mm kleiner. Vorher jedoch wurde das Verhalten zweier Gußeisenplatten untersucht. Sie zeigten im Prinzip dasselbe Verhalten, wie die schmiedeisernen in Versuch 2 und unterschieden sich von diesen nur durch eine bedeutend geringere Spannung.

Versuch 5. Bei dem Versuch mit Platten aus verschiedenartigem Material erwies sich nun die gußeiserne ständig als die negative, die schmiedeiserne als die positive Elektrode. Beide Platten sandten Eisen in Lösung, als erstes und insbesondere aber das Gußeisen. Nach dem Eintauchen stieg die Spannung mit deutlicher Erhöhung beim Unterbrechen des Stromkreises und fiel dann im Verlauf von 6 Stunden bis nahe zum Nullpunkt. Fig. 5, Schaulinie 1. In dieser Zeit hatten sich beide Platten mit einer lauchgrünen Schicht überzogen und trugen schließlich Rostflecken, insbesondere das Gußeisen. Der öfters wiederholte Versuch zeigte, daß es sich hier nicht um Zufälligkeiten, sondern um regelmäßige Erscheinungen handelte.

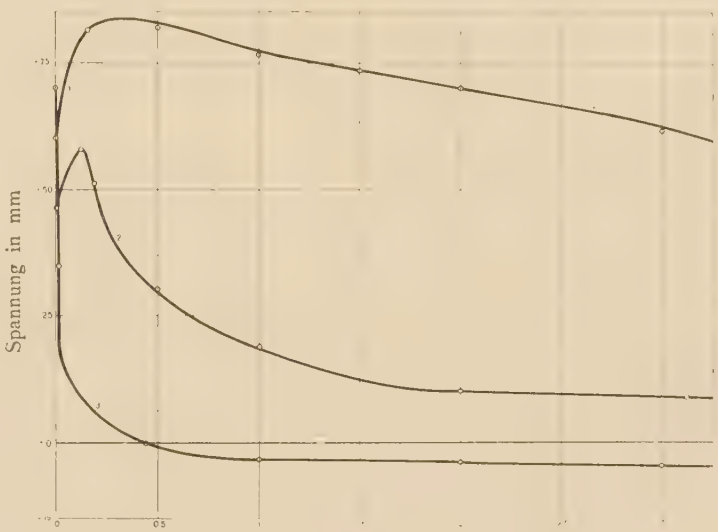

Fig. 5.

Ließ man in einem Dauerversuch den Rostprozeß so weit vorschreiten, daß beide Platten ganz verrostet waren, so erwies sich bei geringer Spannung das Gußeisen als positiv, während der Elektrolyt nun ganz mit braunem Oxyd angefüllt war. Dabei zeigte sich, daß man diesen Moment, wie auch die typischen Punkte der Spannung, ihr Maximum und ihren Nullpunkt, um so früher erreichte, je weniger Elektrolyt vorhanden war. Fig. 5, Schaulinie 2. Es ist somit auch die Flüssigkeitsmenge von Wichtigkeit für die Geschwindigkeit des Rostens, genauer gesagt, für den Moment, in dem sich braunes Oxyd und braune Rostflecken auf den Platten bildeten.

Zum anderen aber erwuchs nun auch die Frage, welchen Einfluß die durch den Rostprozeß herbeigeführte Veränderung des Elektrolyts, der Sauerstoffverbrauch und das ausgeschiedene Hydrogel auf die Spannung hat.

Es wurde zu diesem Zweck das Wasser, in dem die Platten längere Zeit gerostet hatten, möglichst rasch erneuert und nun stellte sich stets eine neue erhöhte Spannung ein. Bei dieser Manipulation war es nicht zu vermeiden, daß die Platten einen kurzen Moment an der Luft hingen und somit einem erhöhten Einwirken von Sauerstoff ausgesetzt waren. Um dies zu umgehen, wurden Versuche mit fließendem Wasser gemacht, was nicht nur im Interesse der Aufklärung des Rostprozesses selbst lag, sondern auch für praktische Fälle, wo sich Eisen in fließendem Wasser befindet, in Betracht kommt. Versuch 6. Um bei diesen Versuchen ein möglichst gleichmäßiges Bespülen der Platten zu erreichen, wurde das frische Leitungswasser von oben in die Mitte zwischen die beiden Platten zu- und vom Boden des Gefäßes abgeleitet, wobei stets darauf geachtet wurde, daß das Niveau möglichst konstant blieb. Es zeigte sich nun, daß das

fließende Wasser die Spannung erhöhte und daß dieses Steigen mit der Durchflußgeschwindigkeit zunimmt. Fig. 6, Schaulinie 1. Zunächst wurde diese konstant auf $2\,^1/_2$ l pro Stunde eingestellt, dann stetig gesteigert und schließlich — beim letzten aufsteigenden Ast der Schaulinie — auf 11 l pro Stunde konstant gehalten.

Auch von E. Heyn und O. Bauer sind unter Mitwirkung von F. Hinrichsen und Vogel Versuche in diesem Sinne gemacht worden (44, 11 u. 51). Es handelt sich um Versuche bei bewegtem Elektrolyt (durch Rühren mit einem Glasstabe und Durchleiten von Stickstoff) bei öfters erneuertem Elektrolyt, sowie um Spannungsmessungen an Eisenblechstreifen, die frisch abgeschmirgelt in den Elektrolyt getaucht wurden, in dem sie bereits eine Zeit lang gerostet hatten.

Die erneute Sauerstoffzufuhr steigert also die Spannung zwischen den beiden Platten, doch ist damit nicht ausgeschlossen, daß auch die mechanische Entfernung des um die Platten sich ansammelnden Hydrogels eine Veränderung der Spannung hervorruft. Es wurde daher in einem weiteren Versuch statt frischem Leitungswasser sauerstofffreies zugeführt, wobei ebenfalls die Spannung stieg und von neuem Eisen in Lösung ging. Versuch 7.

Somit ist für den Rostprozeß nicht nur die Sauerstoffkonzentration und -zufuhr, die Flüssigkeitsmenge, sondern auch das gebildete Oxyd von Wichtigkeit.

Fig. 6.

Diese Erkenntnis erforderte weitere Versuche mit bereits verrostetem Material.

Der fünfte Versuch hatte gezeigt, daß von den beiden rostenden Platten das Gußeisen bei verlängerter Versuchsdauer zur positiven Elektrode wird. Inwieweit nun dieses mit dem Verrosten der Platten zusammenhängt, soll in Versuch 8 gezeigt werden.

Versuch 8. Es wurden dieselben Platten gleichzeitig dem korrodierenden Einfluß der Atmosphärilien ausgesetzt und, nachdem sie stark angerostet waren, in die gewohnte Anordnung gebracht. Hierbei erwies sich zunächst das verrostete Gußeisen negativ, wurde aber bald positiv und blieb es auch bei geringer nur wenig sich ändernder Spannung. Dies zeigt Fig. 5, Schaulinie 3. Mit der Spannungsänderung der beiden blanken Platten verglichen, Schaulinie 1 und 2, Fig. 5, repräsentiert sich diese Schaulinie als eine kurze Wiederholung jener. Die beiden verrosteten Platten in Wasser getaucht, schicken aus ihrem metallischen Kern Eisen in Lösung und weisen dabei eine hohe Spannung auf. Das ausgeschiedene Kolloid haftet in den Poren und verleiht dabei wohl derjenigen Platte, die es in größerer Menge enthält, auch das höhere positive Potential.

Dafür spricht auch ein Versuch, der mit fließendem Wasser gemacht wurde. Versuch 9. Im Gegensatz zu dem Parallelversuch mit blankem Material, bewirkt das fließende Wasser hier ein Sinken der Spannung, d. h. die beiden Platten streben ihrer Anfangspolarität zu. Fig. 6, Schaulinie 2. Der Verlauf der Spannung ist also so zu verstehen, daß der im negativen Teil verlaufende Kurvenast der Schaulinie 3 in Fig. 5 bei fließendem Wasser dem positiven Teil, also demjenigen, indem das Schmiedeisen positiv ist, zustrebt. Allerdings scheint hier die Wirkung des fließenden Wassers eine weit schwächere zu sein als im entsprechenden Parallelversuch. Im Durchschnitt betrug die Geschwindigkeit $4\,^1/_2$ l pro Stunde.

Faßt man diese letzteren Versuche zusammen, so läßt sich der Schluß ziehen, daß die beiden Eisenmaterialien, in Wasser der ungestörten Korrosion überlassen, bei sonst gleichen Bedingungen zunächst in ihrer Rostneigung stark differieren, nach kurzer Zeit aber infolge des aus-

geschiedenen Oxyds sich nur noch wenig voneinander unterscheiden und die Rostgeschwindigkeit stark abnimmt. Durch Erneuern aber des Elektrolyten, sowie durch das Trocknen der Platten an der Luft beginnt der Rostprozeß von neuem. Zum anderen aber zeigen diese Versuche, daß zur Bestimmung der Rostneigung eines Materials Versuche von über Tagesdauer nicht nötig sind, da schon nach einigen Stunden eine wesentliche Änderung der Spannung nicht mehr eintritt.

Indes läßt das Verhalten der beiden Platten, die ohne vorherige Kenntnis ihrer Zusammensetzung für diese Versuche gewählt wurden[1], noch zwei Fragen offen, die hier besprochen werden sollen, ehe an die eigentliche Frage herangegangen wird.

Befremdend wirkt nämlich das erstmalige Ansteigen der Spannung, wie es Fig. 5, Schaulinie 1 und 2, zeigt.

Beruht der das Rosten der beiden einzelnen zu betrachtenden Platten einleitende Vorgang auf einem Austausch der elektrischen Ladung der Wasserstoff-Ionen des Elektrolyt gegen die des Eisens unter Bildung von Ferro-Ionen und elektrisch neutralem Wasserstoff gemäß der Gleichung:

$$Fe + 2H' \rightarrow Fe'' + H_2 \quad (44, 56),$$

so wird sich der vorhandene und der hineindiffundierende Sauerstoff auf beide Platten verteilen, d. h. er wird zunächst den Wasserstoff und dann das gebildete Oxyd zu einer höheren Oxydationsstufe erheben. Da nun aber beide Platten nicht nur auf dieselbe Wasserstoff-Ionen-Konzentration, sondern auch Sauerstoffkonzentration treffen, also bei beiden die gleichen Mengen Eisen umgesetzt werden können, so wird sich ein Unterschied gleich zu Anfang nur infolge des größeren oder kleineren Lösungsdruckes einstellen. In dem Maße aber, als die Sauerstoffkonzentration sinkt, neuer Sauerstoff nur durch Diffusion eintreten kann und, wie gezeigt, die Eisenelektrode durch das ausgeschiedene Oxyd verdeckt wird, wird der Unterschied zwischen beiden ausgeglichen und die Spannung sinkt. Wie die Schaulinie aber zeigt, steigt in diesem Versuche die Spannung zunächst, d. h. es tritt eine Verzögerung ein. Diese ist wohl dem Verhalten der schmiedeisernen Platte zuzuschreiben, da nämlich an dieser erst beim Fallen der Spannung Schlieren sichtbar werden, während die gußeiserne Platte sofort Eisen in Lösung schickt.

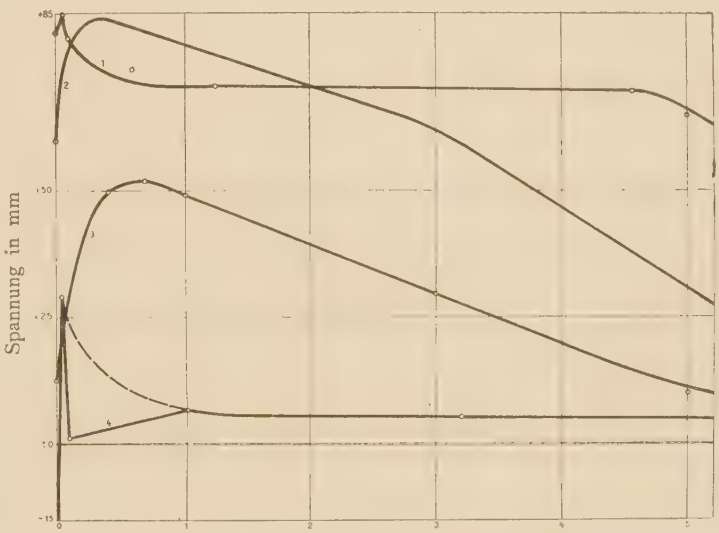

Fig. 7.

Zum anderen wirkt es befremdend, daß das Schmiedeisen als das reinere Metall einen geringeren Lösungsdruck hat als das weniger reine Gußeisen. Hier liegt es nahe, die beiden Eigentümlichkeiten zusammenzufassen und sie dem gewählten Material als Eigenart zuzuschreiben.

Zur Erklärung sind zwei Möglichkeiten gegeben. Entweder handelt es sich um eine Wasserstoff- oder um eine Sauerstoffelektrode. Da nach Obigem Wasserstoff entsteht und wohl auch infolge der nicht geringen Okklusionsfähigkeit des Eisens zurückgehalten werden könnte, so ist die Annahme einer Wasserstoffelektrode nicht unberechtigt. Zum anderen aber ist bei diesen Versuchen Sauerstoff in solchem Maße vorhanden, daß der entstehende Wasserstoff nicht zur Abscheidung kommen kann, auch müßte das der Wasserstoffmenge entsprechende Oxydhydrat sichtbar werden, was, wie gesagt, nicht geschieht. Es bleibt also noch die Annahme einer Sauerstoffelektrode und die mit dieser vielfach verbundene Vorstellung von der Passivität des Eisens.

1) Diese gibt Tabelle 2, S. 20.

Es wurde nun versucht, diese Vermutung durch einen Vergleich zu stützen und in Versuch 10 Versuch 5 mit der Abänderung wiederholt, daß die blanke schmiedeiserne Platte vorher in einer 5proz. Kaliumbichromatlösung während 10 Minuten belassen und nach dem Abspülen in obige Anordnung gebracht wurde. Es zeigt sich, daß die Polarität dieselbe wie in Versuch 5, der Verlauf der Spannung im Prinzip ebenfalls der gleiche ist. Jedoch ist die Spannung höher und bleibt längere Zeit fast konstant. Fig. 7, Schaulinie 1. Schaulinie 2 versinnbildlicht in dieser Abbildung vergleichsweise den Verlauf der Spannung bei nicht vorbehandeltem Material. Die Verzögerung ist also eine größere und die schmiedeiserne Platte bleibt bedeutend länger blank. Man gewinnt den Eindruck, als sei diese durch die Behandlung mit der Bichromatlösung in ihrem Verhalten bestärkt worden.

Versuch 11. Nun interessierte auch das Verhalten des Gußeisens nach dem Behandeln mit einer solchen Lösung. Den Verlauf der Spannung zeigt die Schaulinie 3 in Fig. 7. Sie ist zunächst klein, steigt aber rasch an und sinkt dann allmählich ab. Die niedrige Anfangsspannung gestattet die Schlußfolgerung, daß die gußeiserne Platte zunächst ein der schmiedeisernen sehr nahekommendes edles Potential annimmt, dies aber sehr bald wieder abgibt, wie das Steigen der Spannung und die Bildung von Schlieren dartun.

Zum anderen ließe sich das edle Potential der schmiedeisernen Platte dadurch als ein Sauerstoffpotential nachweisen, wenn es gelänge, sie durch Behandeln mit reduzierenden Mitteln, wie alkalischem Pyrogallol, Formaldehyd usw. in den unedlen Zustand zu versetzen. Es gelang dies einmal in Versuch 12, und zwar wurde die blanke schmiedeiserne Platte mit alkalischem Pyrogallol gekocht, mit destilliertem Wasser solange abgespült, bis Lakmus kein Alkali sowohl im Waschwasser, als auch auf der feuchten Platte anzeigte. Dann wurde sie in die mehrfach erwähnte Anordnung gebracht. Der Ausschlag des Galvanometer-Lichtzeigers erwies sie im ersten Moment als negativ gegen die Gußeisenplatte. Sehr bald jedoch stellte sich die übliche Polarität ein, die niedere Spannung fiel langsam ab, während sich die beiden Platten sehr bald trübten. Dies veranschaulicht Schaulinie 4 in Fig. 7, wobei zu bemerken ist, daß die ausgezogenen Kurvenäste beobachteten Spannungswerten entsprechen.

Bemerkenswert ist, daß die Spannung dauernd unterhalb jener der nicht vorbehandelten Platten bleibt. Wie die verschiedenen hohen Spannungen und auch der Augenschein lehren, wird die schmiedeiserne Platte durch die verschiedenartige Vorbehandlung einmal in ihrem hypothetischen Sauerstoffpotential gestärkt, zum anderen geschwächt und dadurch die langanhaltende hohe Spannung einerseits und die rasch eintretende niedere Spannung andererseits verständlich. Alle weiteren Unterschiede müssen sich aus der Verteilung ergeben, die der im Elektrolyt anwesende Sauerstoff erfährt. Im ersteren Falle steht er ganz dem Gußeisen zur Verfügung — vorausgesetzt, daß das mit Bichromat vorbehandelte Schmiedeisen beim Eintauchen die Höchstkonzentration an diesem Gas besitzt. Im anderen Falle kann er sich auf beide Platten verteilen und dabei kann ihn die schmiedeiserne sowohl zur Bildung einer Sauerstoffelektrode, als auch zur Korrosion verwenden. Die positive Polarität dieser Platte, das starke Schwanken der Spannung und das rasche Auftreten von Schlieren machen es wahrscheinlich, daß beides stattfindet, sich vielleicht sogar örtlich verteilt.

Schon hieraus ersieht man, daß bei ungleichen Materialien eine gegenseitige Beeinflussung in der Korrosionsgeschwindigkeit eintreten kann, wenn diese sich in ein und demselben Elektrolyt befinden. Dies ist für die kommenden Untersuchungen von Interesse.

Obige Versuche über das Verhalten der guß- und schmiedeisernen Platten in blankem, verrostetem und mit Bichromat vorbehandeltem Zustand gegen einander bedurften der Ergänzung — für letzteren sei der vielfach damit verknüpfte Begriff von passiviertem Metall der Kürze halber verwendet — derart, daß schließlich jede der sechs verschiedenen Platten:

1. passiviertes Schmiedeisen,
2. passiviertes Gußeisen,
3. verrostetes Schmiedeisen,
4. verrostetes Gußeisen,
5. blankes Schmiedeisen,
6. blankes Gußeisen,

einmal mit jeder anderen verglichen worden war. (Versuch 13 bis 22.)

Ordnet man nun die Platten nach ihrer Polarität und wählt beim Wechseln derselben diejenige Polarität, die am längsten andauert, so ergibt sich folgende Spannungsreihe:

+ passiviertes Schmiedeisen, verrostetes Gußeisen, verrostetes Schmiedeisen, blankes Schmiedeisen, passiviertes Gußeisen, blankes Gußeisen. —

Wie obige Versuche zeigen, ist das Vermögen verschiedenartigen Materials durch gleichlange Vorbehandlung mit Bichromatlösung ein edles Potential anzunehmen, verschieden. Es wurde daran anschließend der Versuch gemacht, solches Material in ein und dieselbe Bichromatlösung zu tauchen, und zwar in der für obige Versuche gewählten Anordnung. Die beiden Platten aus Guß- und Schmiedeisen waren also mit Unterbrechung leitend verbunden. —

Versuch 23. Es zeigte sich ein Spannungsabfall, wie ihn der erste Teil der Schaulinie in Fig. 8 darstellt. Nach dem Abspülen und Eintauchen in Wasser stieg die Spannung erheblich und sank nach einiger Zeit (Fig. 8, 2. Kurvenast). Es trat also jene bereits öfters erwähnte Verzögerung ein, wobei sich das Gußeisen sehr bald trübte.

Versuch 24. In ungleich größerem Maße aber trat jene Verzögerung ein, wenn man die beiden Platten bei offenem Stromkreis in Kalilauge 1:1 ca. 24 Stunden beließ. Es war hierbei zunächst das Schmiedeisen negativ, die Spannung fiel und erreichte bereits nach einer Stunde den Nullwert, um dann dauernd ziemlich hoch bei negativem Gußeisen zu verweilen. Wurden nun die Platten nach gründlichem Abspülen in Wasser getaucht, so blieb die Spannung während mehr denn 17 Stunden auf beträchtlicher Höhe konstant. Währendessen schickte das Gußeisen Metall in Lösung und war schließlich dicht mit braunen Oxydflecken besetzt, wohingegen das Schmiedeisen lokal wenige hellgrüne Flecken trug. Eine solche Verzögerung war in den vorherigen Versuchen nicht zu beobachten gewesen. Indes lehrt dieser Versuch, daß die schützende Wirkung von Alkali nicht nur eine momentane sein kann, wie sie ihm die Kohlensäuretheorie zuschreibt. Danach nämlich müßte das Rosten sofort nach dem Entfernen aus dem Alkali eintreten, was jedoch nicht stattfindet, indem dasselbe ebenso veredelnd wirkt, wie das Bichromat. Auch die sonst übliche Anschauung über die schützende Wirkung von Alkali kann hier nicht zur Anwendung kommen, da mit dem Herausnehmen der Platten aus dem Alkali und dem Einbringen in lufthaltiges Wasser die Konzentration der OH-Ionen um Beträchtliches fällt. Da sich in dem Alkali Eisen nachweisen ließ, so ist ein Umsatz im Sinne folgender Gleichung nicht ausgeschlossen:

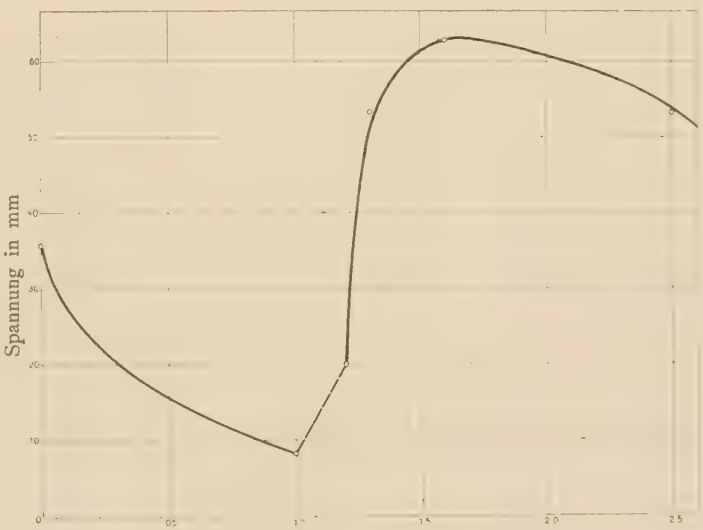

Fig. 8.

$$Fe + 2\,KOH + 2\,HOH \rightarrow K_2FeO_4 + 3\,H_2.$$

Es entstände demnach neben freiem Wasserstoff eisensaures Kalium. Ob hier die Entstehung des edlen Potentials der Bildung einer Wasserstoffelektrode oder dem sich bildenden Ferrat resp. dem FeO_4''-Ion zuzuschreiben ist, bleibt eine Frage, deren Lösung indes nicht im Sinne dieser Arbeit liegt.

b) Spannungsreihe: Schmiedeisen, Stahl, Gußeisen. Die obigen Untersuchungen haben gezeigt, daß sich aus der Polarität, der Spannungsänderung und der chemischen Veränderung, die zwei voneinander isoliert in Wasser tauchende Platten hervorrufen, auf eine größere oder kleinere Neigung zur Korrosion schließen läßt. Daher wurden, um der eigentlichen Frage näher zu treten, verschiedene Eisenmaterialien in derselben Weise miteinander verglichen, d. h. also ein jedes in Form von Platten einmal mit jedem anderen in die beschriebene Anordnung gebracht.

Zur Verfügung standen 13 verschiedene Platten, deren Zusammensetzung Tabelle 2 wiedergibt.

Tabelle 2.

Nr.	Material	Ges.-C	Si	P	S	Mn	Wo	Cr	Ni	Graphit	
1	Flußeisen I	0,10	0,09	0,01	0.013	0,10	—	—	—	—	0,06 Cu
2	Flußeisen II	0,055	0,103	0,014	0,116	0.206	0,51	—	—	—	1,05 Al
3	Schmiedeisen I	0,010	0,014	0,046	0,069	0.363	—	—	—	—	
4	Schmiedeisen II	0 025	0,002	0,094	0,049	0,318	—	—	—	—	
5	weicher Stahl	0,246	0,317	0,028	0,027	0,637	—	—	—	—	
6	harter Stahl	0,269	0,123	0,092	0,037	1,447	—	—	—	—	
7	Chromstahl	0,75	0,28	—	—	0,26	—	2,78	—	—	
8	Wolframstahl	0,45	0,27	—	—	0,21	1,70	—	—	—	
9	5 proz. Nickelstahl . . .	0,17	0,08	—	—	0,41	—	0,10	5,06	—	
10	25 proz. Nickelstahl . .	0,28	0,20	—	—	1,00	—	—	24,8	—	
11	Gußeisen I	3,64	3,55	0,109	0,011	0,781	—	—	—	3.03	
12	Gußeisen II	4,083	2,313	1,165	0,004	0,270	—	—	—	4,046	
13	Holzkohleneisen	3,624	1,951	0 729	0,010	0,182	—	—	—	2,534	

Die Belegzahlen für diese Analysen finden sich im Anhang Seite 34. Von diesen Platten wurden die Nummern 1 bis 6 und 11 bis 13 zu der Versuchsreihe 25 bis 60 verwendet. Die Analyse dieser Eisensorten galt vor allen Dingen der Bestimmung von Gesamtkohlenstoff, Graphit, Silicium, Phosphor, Schwefel und Mangan. Nur bei Nr. 1, einem als Flußeisen I bezeichneten Material, kam es auf den Gesamtgehalt an fremden Elementen an, da es ein möglichst reines Eisen vertreten sollte. Es ist in dieser Hinsicht auch das reinste der verwendeten Materialien. Nr. 2 ist ein Flußeisen, das als säurebeständig von Interesse war. Schmiedeisen I und Gußeisen I sind die für die Voruntersuchung verwendeten Platten. Nr. 5 und 6 sind Siemens-Martin-Stähle.

Die Versuchsanordnung sowie die Schaltung war dieselbe wie in den Vorversuchen (Fig. 1 und 3). Doch hatten die Versuchsplatten die Dimensionen: 100 : 69 : 6 mm, die eingetauchte Oberfläche: 66 : 69 : 6 mm, nur Flußeisen I 66 : 80 : 3 mm, die Glasgefäße 1 l Rauminhalt bei einem Durchmesser von 98 mm. Die benetzte Oberfläche, die Flüssigkeitsmenge und ihr Oberflächendurchmesser waren also nach Möglichkeit gleich. Auch wurde darauf geachtet, daß die Eisenplatten, die 53 mm Abstand voneinander hatten, die Glaswände nicht berührten. Für alle Versuche wurde die gleiche Zeit aufgewandt und zwar 50 Minuten direkte Beobachtung und weitere vier Stunden — im Minimum — unberührtes Stehenlassen, worauf nochmals abgelesen wurde. Auch wurden die Versuche soviel als möglich gleichzeitig und in möglichst kurzer Zeit ausgeführt und somit ein Vergleichen der den 36 Versuchen entsprechenden 36 Schaulinien gerechtfertigt. Aus diesen scheiden indes mehrere als einzelne Gruppen aus, für die eine einzige Schaulinie typisch ist. Solcher Gruppen lassen sich drei unterscheiden und zwar umfaßt:

Tabelle 3.

Art	+	—
Gruppe I: a) Schmiedeisen I	8 mal	— mal
b) harter Stahl	6 „	2 „
Gruppe II: a) Schmiedeisen II	6 „	2 „
Flußeisen I	6 „	2 „
b) Flußeisen II	4 „	4 „
weicher Stahl	3 „	5 „
Gruppe III: Holzkohleneisen	2 „	6 „
Gußeisen I	1 „	7 „
Gußeisen II	— „	8 „

Tabelle 3 gibt gleichzeitig auch die Zahlen an, wie oft sich jede einzelne Platte in den acht Versuchen, in denen sie beobachtet wurde, positiv und negativ erwies und zwar galt stets die Anfangspolarität. Diese Reihenfolge repräsentiert also die Spannungsreihe, aus der man auch die Polarität der Platten in den einzelnen Versuchen ablesen kann. Wie man sieht, sind drei der Platten je sechsmal positiv gewesen. Die Reihenfolge, die diese in der Spannungsreihe einnehmen, entscheidet der Einzelversuch und der Verlauf der Spannung.

Innerhalb einer jeden Gruppe machen sich Unterschiede bemerkbar, die jedoch beim Vergleich der einzelnen Gruppen untereinander nur für Gruppe I und II eine Trennung benötigen.

Schaulinie 1 in Fig. 9 zeigt das Verhalten der Vertreter der dritten Gruppe zueinander, das heißt also den Verlauf der Spannung, wenn Gußeisen I, Gußeisen II und Holzkohleneisen jeweils zu zweit in Wasser getaucht werden. Der Verlauf der Spannung ist im Prinzip derselbe wie der der beiden verrosteten Platten (Fig. 2, Schaulinie 1). Beide Platten werden sehr bald trüb. Der Rostprozeß tritt bei beiden ohne jede Verzögerung ein. Die Spannung bewegt sich von mäßiger Höhe langsam gegen die Nullinie.

In Gruppe II lassen sich zwei Unterabteilungen erkennen, nämlich:

a) Schmiedeisen II und Flußeisen I und

b) Flußeisen II und weicher Stahl.

Die Vertreter innerhalb der einzelnen Unterabteilungen gegeneinander gehalten verhalten sich wie die Vertreter der Gruppe III untereinander, sie unterliegen dem Auflösungsprozeß im gleichen Maßstab. Hält man dagegen die Vertreter von a) gegen die von b), also z. B. Flußeisen I gegen Flußeisen II, so ergibt sich ein Spannungsverlauf, wie ihn Schaulinie 2 in Fig. 9 darstellt. Es tritt hier also bei höherer Anfangsspannung schon eine, wenn auch geringe Verzögerung ein. Man beobachtet auch, daß die positive Platte später als die negative Eisen in Lösung schickt. Es findet schon nach 10 Minuten Polwechsel statt, indem diese Platte nun einen positiven Charakter annimmt. Man begegnet dieser Erscheinung fast immer bei solchen Platten, die leicht zur Korrosion neigen und sich darin nicht viel voneinander unterscheiden. Bringt man die beiden Platten aus Gruppe I, also Schmiedeisen I und harten Stahl in Wasser, so beobachtet man einen Spannungsverlauf, wie ihn die Schaulinie 3 in Fig. 11 darstellt. Hier tritt bei niederer Anfangsspannung die Verzögerung erst nach einiger Zeit ein, indem die Spannung zunächst fällt und dann erst steigt. Die Verzögerung ist eine bedeutende, tritt aber stets bei den Versuchen ein, bei denen Schmiedeisen I und auch der harte Stahl zugegen ist. Erst nach einigen Stunden fällt die Spannung, dann aber sehr rasch.

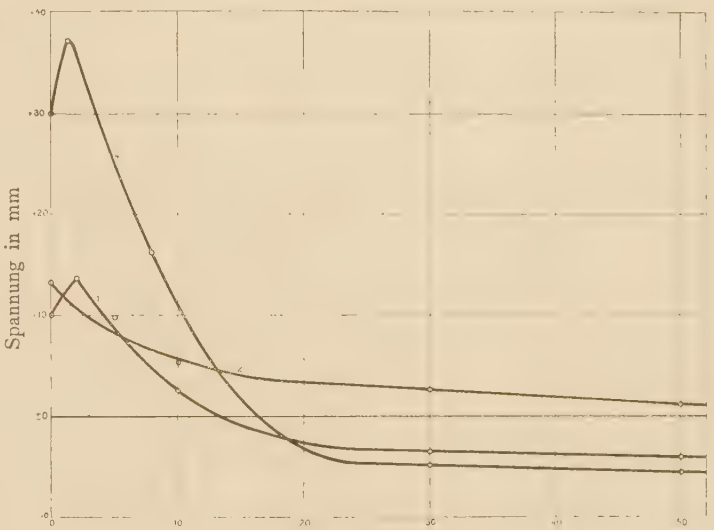

Fig. 9. Minuten

In den Versuchen, bei denen die Vertreter von Gruppe III mit denen von Gruppe II zum Vergleich kamen, verlief die Spannung im Sinne von Schaulinie 4 in Fig. 9. Bei hoher Anfangsspannung tritt sofort eine starke Verzögerung ein, nach der die Spannung bis unter die Nullinie fällt, von wo ab sie stets sehr konstant ist. Der Lösungsprozeß tritt bald ein, immer aber erst an der negativen Platte, die dann, wie oben gezeigt, infolge des ausgeschiedenen Oxyds positiv wird.

Ein solcher Polwechsel findet nicht statt, wenn man statt der Vertreter von Gruppe II den harten Stahl aus Gruppe I nimmt. Die Verzögerung ist eine stärkere und längere. Sonst aber ist der Verlauf der Spannung der gleiche (Schaulinie 5, Fig. 10). Wählt man an Stelle des harten Stahls das Schmiedeisen I, so beobachtet man einen Spannungsverlauf, wie ihn Schaulinie 6 in Fig. 11 wiedergibt. Hier erreicht die Anfangsspannung ihr Maximum. Es findet eine starke und lange Verzögerung statt, die erst nach ca. 40 Minuten nachläßt, worauf die Spannung rasch abfällt. Zu diesen Versuchen gehört auch Versuch 5 aus den Vorversuchen. Kombiniert man endlich die erste Gruppe mit der zweiten, so erhält man für den harten Stahl Spannungsänderungen im Sinne von Schaulinie 7 in Fig. 10. Sie stehen in der Mitte zwischen denen aus Gruppe III und Ib und den zuletzt besprochenen. Bei nicht sehr hoher Anfangsspannung tritt eine kräftige Verzögerung ein, die aber noch während der Beobachtungszeit nachläßt. Verwendet man das Schmiedeisen I, so ergibt sich eine Spannungsänderung, wie sie in Schaulinie 8

in Fig. 11 dargestellt wurde. Die Spannung setzt nicht so hoch ein wie in Schaulinie 6, zeigt dann aber eine ganz beträchtliche Verzögerung.

Die gewonnenen Resultate rechtfertigen die in Tabelle 3 enthaltene Spannungsreihe und zeigen, daß man mit wenig Übung aus der Spannungsänderung, die zwei Eisenplatten in Wasser gebracht hervorrufen, recht gut auf deren Neigung zur Korrosion schließen kann.

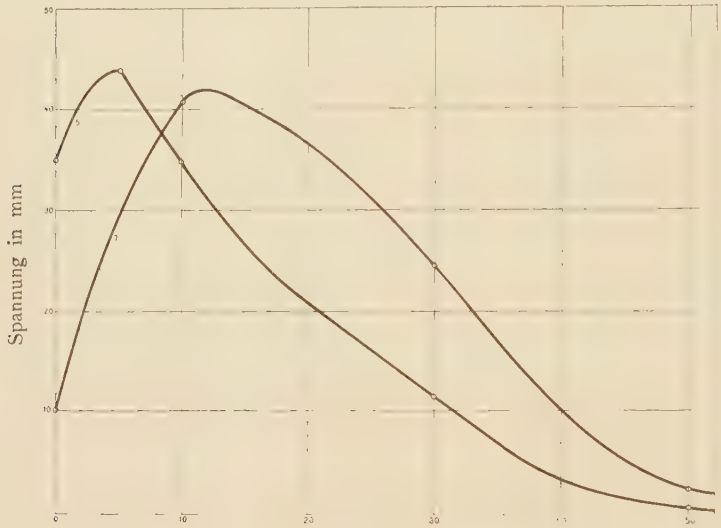

Fig. 10.

c) Spannungsreihe: Flußeisen, Nickel-, Wolfram- und Chromstahl. In gleicher Weise wurden nun auch die Stahlplatten Nr. 7 bis 10 miteinander verglichen. Hier sollte gezeigt werden, wie ein Gehalt an fremden Metallen, wie Chrom, Wolfram und Nickel auf die Rostneigung von Eisen wirkt. Es wurde daher das als Flußeisen I bezeichnete technisch reine Eisen mit in Betracht gezogen. Die benetzte Oberfläche berechnet sich aus den Dimensionen 70 : 80 : 3 mm.

Versuch 61 bis 70. Den zehn Versuchen entsprechen zehn verschiedene Schaulinien, eine Wiederholung der als typisch zu bezeichnenden Schaulinien der vorherigen Versuchsreihe. Es fehlt Schaulinie 1 in Fig. 9. Es wurde also niemals ein Spannungsverlauf beobachtet, in dem nicht eine Verzögerung stattfand. Schaulinie 1, Fig. 12 zeigt eine verspätete Verzögerung, wie Schaulinie 3, Fig. 11. Es handelt sich hier also um zwei nahestehende und gute Materialien und zwar um die beiden Nickelstahle. Ein gleiches gilt von Schaulinie 2. Auch hier sind die beiden Platten nicht sehr verschieden. Es handelt sich um Chromstrahl und Wolframstahl, wobei ersterer positiv ist. Schaulinie 3 entspricht der Spannungsänderung von Wolframstahl (negativ) und 5prozent. Nickelstahl (positiv). Die Verzögerung ist stark, die Spannung hoch, woraus auf zwei weniger gleichwertige Materialien geschlossen werden kann. Bedeutend stärker ist die Verzögerung bei Schaulinie 4, Fig. 13. Hier handelt es sich um Wolframstahl und 25proz. Nickelstahl. Dieser ist also edler als der 5proz. Stärker als in 3 ist die Verzögerung in Schaulinie 5. Sie repräsentiert den Spannungsverlauf zwischen Flußeisen I (negativ) und dem 5proz. Nickelstahl (positiv). Ersteres muß also in der Spannungsreihe unter dem Wolframstahl stehen. Am stärksten ist die Verzögerung in Schaulinie 6. Die hier beobachteten Materialien differieren am meisten, es sind Flußeisen I und 25proz. Nickelstahl.

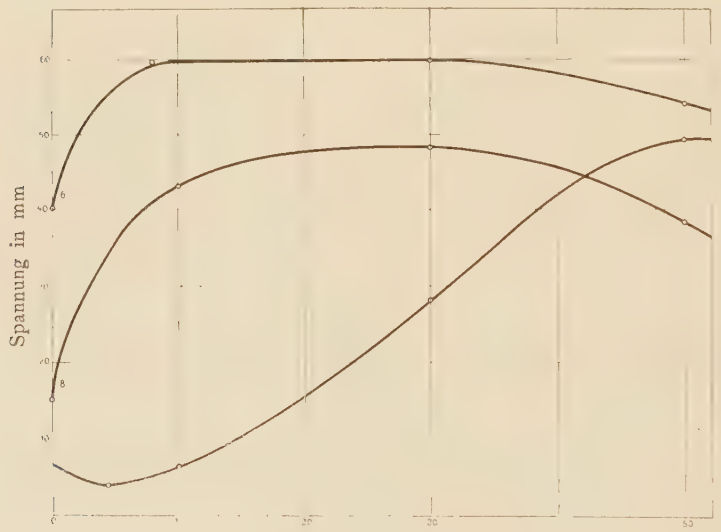

Fig. 11.

So läßt sich aus dem Verlauf der Spannung die Spannungsreihe aufstellen, die wiederum in der Zahl der positiven und negativen Polarität eine Stütze findet. Sie ist also:

Tabelle 4.

Art	+	—
+ 25 proz. Nickelstahl	4 mal	— mal
5 proz. Nickelstahl	3 „	1 „
Chromstahl	2 „	2 „
Wolframstahl	1 „	3 „
— Flußeisen I	— „	4 „

In vollem Übereinklang mit dieser Reihenfolge steht auch das chemische Verhalten, stets trübte sich die negative Platte eher, als die positive, am stärksten das Flußeisen und am schwächsten der hochprozentige Nickelstahl. Vom Chromstahl ist zu erwähnen, daß bei ihm das gebildete Oxyd am stärksten anhaftete.

d) Gußhaut, Walzhaut und Oxydschicht. Auch das Verhalten von Material mit absichtlich veränderter Oberfläche sollte studiert werden. Dies wurde auf demselben Wege, also durch Vergleich versucht. In Betracht kam erstens die sogenannte Gußhaut, die das gegossene Eisen als graue Kruste überzieht, zweitens die Walzhaut, die sich beim Walzen von Eisen bildet, und drittens jener oxydische Überzug, der sich auf jedem Schmiedeisen bei langsamer Abkühlung nach dem Glühen bildet.

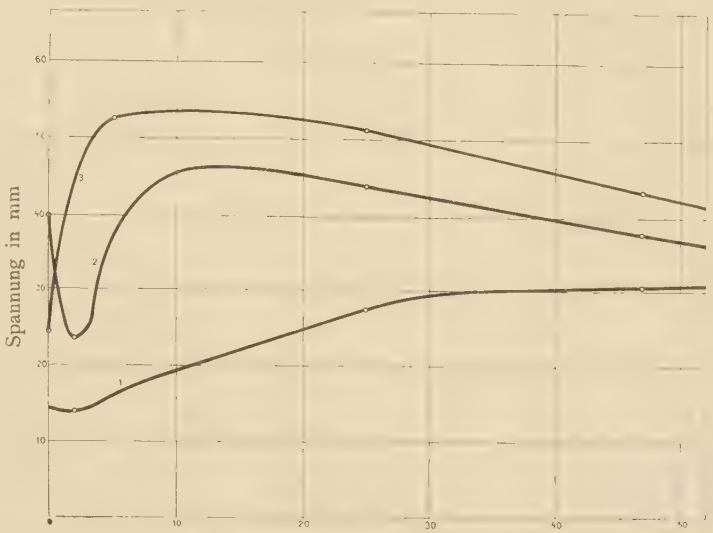

Fig. 12. Minuten

In Versuch 71 wurde in der bisherigen Weise eine eigens für diese Untersuchung hergestellte Gußhautplatte mit einer blanken Gußeisenplatte verglichen. Den Verlauf der Spannung zeigt Schaulinie 1 in Fig. 14. Sie ist typisch für zwei in gleicher Weise rostende Materialien, wofür auch die an den Platten sichtbaren chemischen Veränderungen sprechen. Indes ist die Spannung bei ständig positiver Gußhaut hoch. Diese schützt also das Metall, jedoch ohne seiner Rostgeschwindigkeit einen wesentlichen Abbruch zu tun.

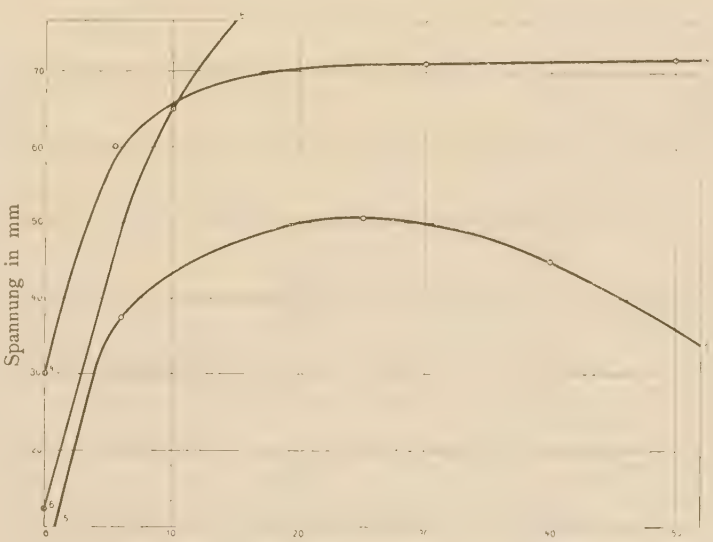

Fig. 13. Minuten

Versuch 72. In Schaulinie 2 Fig. 14 repräsentiert sich der Spannungsverlauf zwischen einer blanken und einer mit Walzhaut bedeckten Schmiedeisenplatte. Auch hier tritt zunächst ein Fallen der Spannung ein, dann aber eine Verzögerung wie in Versuch 2, bei der blanken und der verrosteten Platte; diese ist noch nach 22 Stunden zu beobachten, wobei die Walzhaut ständig positiv, die Spannung aber

kleiner als im vorherigen Versuche ist. Die Walzhaut schützt also zunächst nicht in dem Maße wie die Gußhaut, vermindert aber die Rostgeschwindigkeit.

In Versuch 73 wurde das durch Ausglühen und langsames Abkühlen oxydierte Eisen gegen blankes Schmiedeisen gehalten. Der Verlauf der Schaulinie 3 in Fig. 14 zeigt, daß Polwechsel eintritt. Es ist zunächst das oxydierte Eisen positiv, wird dann aber negativ und nach 2 bis 3 Stunden wieder positiv. Danach, sowie auch aus der direkten Beobachtung der Platten könnte man nicht auf eine schützende Wirkung dieser Oxydschicht schließen. Vergleicht man indes diese Schaulinie mit Schaulinie 8 in Fig. 11, so wird der prinzipiell gleiche Verlauf auffallen. Jedoch ist in jenem Versuch die Spannung wesentlich höher. Es gilt also das für die Gußhaut Gesagte auch für diese Oxydschicht. Sie drückt die Rostneigung herab, vermindert aber nicht die Rostgeschwindigkeit.

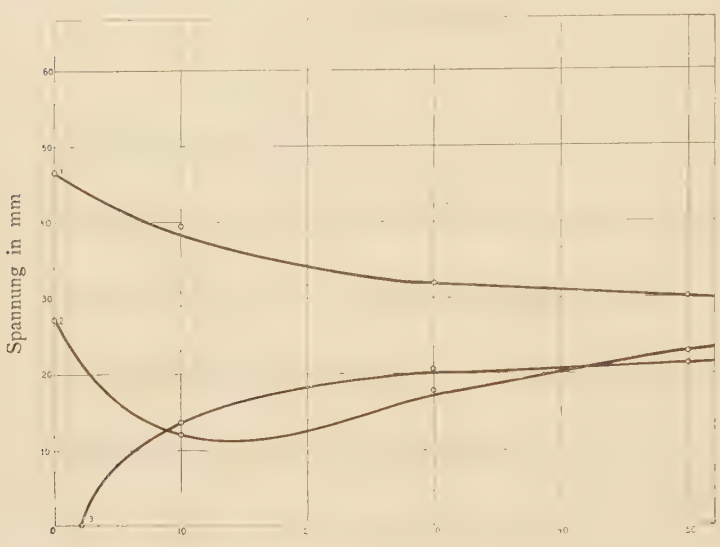

Fig. 14.

II. Eisen gegen Normalelektrode.

a) Orientierende Vorversuche. Vorbehandeltes Material. Wie schon eingangs erwähnt, sollte die Rostneigung des Eisens vor allen Dingen durch die Messung des elektrolytischen Lösungsdruckes bestimmt werden.

Diesen gewinnt man aus der elektromotorischen Kraft (E. M. K.) eines Elements, dessen eine Elektrode das zu untersuchende Metall und dessen andere eine möglichst konstante Hilfselektrode von bekannter E. M. K. ist. Als solche wurde eine Normalelektrode, bestehend aus Quecksilber in Berührung mit einer mit Kalomel gesättigten $^1/_1$ n. Chlorkaliumlösung, benutzt und nach den Angaben von Ostwald-Luther hergestellt.[1] Der Heber dieser Elektrode tauchte — stets nur für die Dauer der Messung — in ein 1 Literglasgefäß, das mit Leitungswasser gefüllt war und in welchem die zu untersuchende Eisenplatte hing. Die benetzte Oberfläche dieser berechnet sich für die Fluß- und Gußeisenplatten aus den Dimensionen 66 : 69 : 6 mm, für die Spezialstähle aus den Dimensionen 70 : 80 : 3 mm. Eine Änderung derselben erfolgte nur infolge des Verdunstens des Wassers während der Versuche, die alle 17 und mehr Stunden dauerten; sonstige Bewegung der Gefäße wurde peinlichst vermieden.

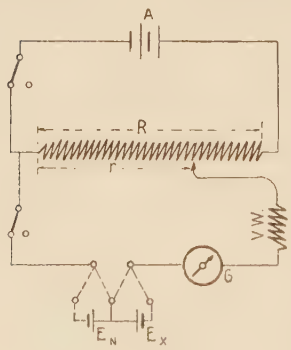

Fig. 15.

Die Messung selbst wurde mit Hilfe der Kompensationsmethode unter Zuhilfenahme folgenden Schaltungsschemas ausgeführt. Fig. 15. Hierin sind A ein Akkumulator, E_n ein Normalelement, E_x das die unbekannte E. M. K. führende Element, G ein Galvanometer, R und r Rheostate und $V W$ ein Vorschaltwiderstand. In der Ausführung wurde zunächst das Normalelement gegen den Akkumulator ausgeglichen, derart, daß beiden nur 0,01 Ampere entnommen wurde und mithin das Galvanometer Stromlosigkeit anzeigte. Dann wurde unter Beibehaltung von R an Stelle des Normalelementes E_x geschaltet und r zwischen Gleitstöpseln abermals bis zur Stromlosigkeit verändert. Der so gefundene Wert von r gibt mit 10^{-3} multipliziert

1) Physiko-chemische Messungsmethoden 381.

die E. M. K. von E_x an. Obiger Ausgleich des Akkumulators gegen das Normalelement wurde öfters wiederholt. Aus der gefundenen E. M. K. — a in Volt — berechnet sich der Potentialsprung gemäß der Gleichung:

$$\pi_{Fe-Hg} = \pi_{Fe-Wasser} + \pi_{KCl-Hg}.$$

Da die Eisenplatten gegen die Normalelektrode negativ waren und sich Quecksilber gegen $^1/_1$ n. KCl positiv ladet, hat die gefundene E. M. K. ein negatives Vorzeichen zu erhalten, ebenso die Normalelektrode, deren E. M. K. 0,560 Volt beträgt. Die Gleichung lautet also:

$$-a = x + (-0{,}560)\ V, \text{ woraus}$$
$$x = -a + 0{,}560\ V,$$

worin x die unbekannte Spannung bezeichnet. Die gefundenen Werte hatten eine relative Genauigkeit in der ersten und zweiten Dezimale; auch erwies sich die Anfangsspannung bei ein und demselben Material niemals als konstant, was aus der mit Druck und Temperatur sich ändernden Beschaffenheit des Elektrolyten erklärlich ist. Unberücksichtigt blieb auch der Potentialsprung: $^1/_1$ n. KCl-Wasser.

Da der Heber der Normalelektrode wegen der Diffusion von Chlorkali in den Elektrolyt nur kurze Zeit eintauchen durfte, so konnten hier im Gegensatz zu den vorherigen Versuchen für jede einzelne Platte nur zeitweise Bestimmungen ausgeführt werden. Dazwischen liegende Werte können also nur durch Intrapolation oder aber aus den in Fig. 16 und 20 dargestellten Schaulinien gewonnen werden, deren Abszissen die Zeit in Stunden resp. Minuten und deren Ordinaten die Spannung in Volt sind.[1] Der Übersichtlichkeit halber wurde indes bei der graphischen Darstellung nicht der volle Verlauf dargestellt. Es zeigte sich nämlich, daß schon nach 6 bis 8 Stunden die Potentiale der verschiedenen Materialien nicht viel voneinander differieren und diese Differenz sich im weiteren Verlauf auch nicht wesentlich ändert. Im Interesse einer übersichtlichen Darstellung lag es somit, die Spannungsänderung nur im Verlaufe der ersten Stunden wiederzugeben. Ein 50stündiger Dauerversuch dreier verschiedener Materialien sollte das dadurch Versäumte nachholen.

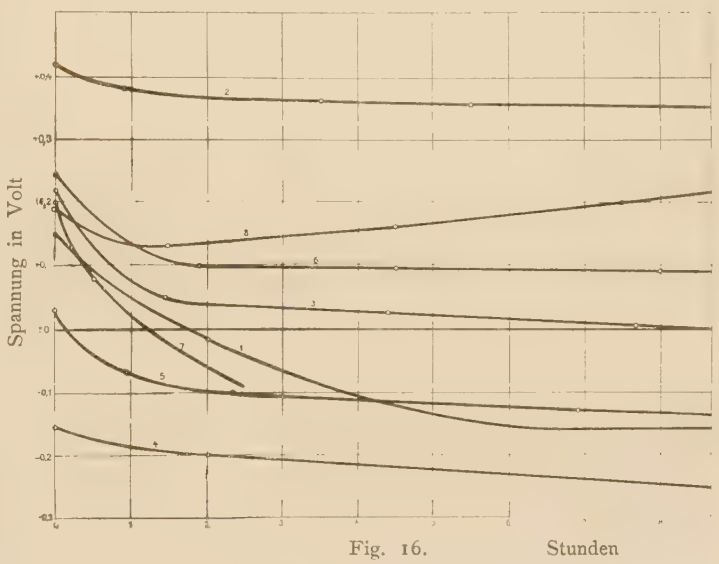

Fig. 16.

Versuch 74 bis 81. Wie vorher, so interessierte auch hier zunächst das Verhalten von verschiedentlich vorbehandeltem Material im Vergleich zu blankem. Fig. 16 faßt acht verschiedene Fälle zusammen. Schaulinie 1 zeigt den Verlauf der Spannung bei Schmiedeisen der Vorversuche in blankem Zustande. Zunächst ist die Platte dem Elektrolyt gegenüber positiv, um nach nicht ganz zwei Stunden negativ zu werden und nun dieses Potential mit ziemlich deutlicher Konstanz zu bewahren. Im Vergleich dazu wahrt sich dasselbe Material nach $1^1/_2$ stündiger Vorbehandlung mit 5prozentiger Bichromatlösung länger sein hohes positives Potential. Schaulinie 2. Das mit alkalischem Pyrogallol gekochte Material zeigt ein positives, also edles Anfangspotential, während man den früheren Versuchen gemäß ein negatives oder doch niederes positives erwarten sollte. Schaulinie 3.

Um zu zeigen, welchen Einfluß eine Rostschicht auf das Potential hat, wurden die Spannungsänderungen von blankem wie von verrostetem Gußeisen in Schaulinie 4 und 5 wiedergegeben. Hier bestätigt sich die veredelnde Wirkung des Rostes und zwar des fest anhaftenden Oxyds.

1) Siehe Anhang Seite 39.

Schaulinie 6, 7 und 8 derselben Figur entsprechen dem Verhalten von Walzhaut, Gußhaut und geglühtem Schmiedeisen. 6 und 8 sind also mit 1, 7 dagegen mit 4 zu vergleichen. Auch hier zeigt sich, wie zu erwarten war, daß ein Verdecken der blanken Metalloberfläche das Potential wesentlich herabdrückt, doch sind diese Versuche dadurch getrübt, daß die Platten seit den im ersten Abschnitt mit ihnen angestellten Versuchen trotz Abspülens mit Ätheralkohol stellenweise gerostet hatten und der Rost nicht entfernbar war, ohne auch die anderen Partien zu verletzen.

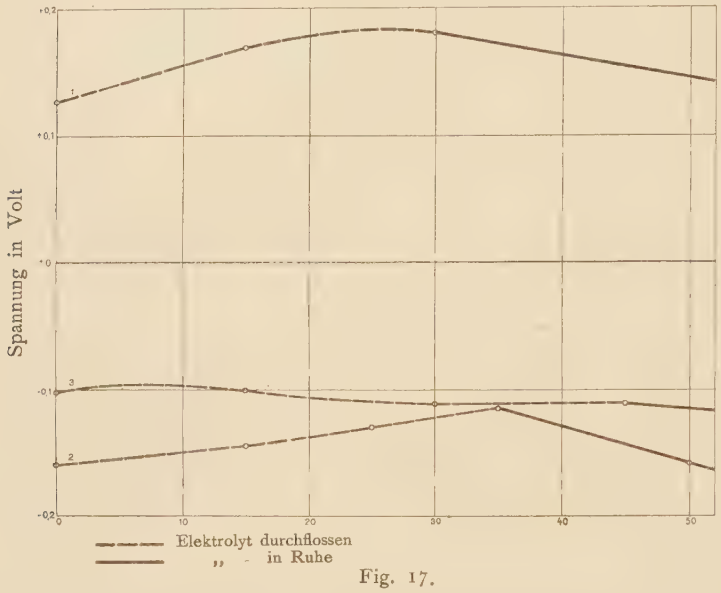

Fig. 17.

Wie in den Vorversuchen zum ersten Teil, so sollte auch hier die Wirkung von fließendem Wasser untersucht werden.

Die Versuche 82 bis 84 wurden in der Weise ausgeführt, daß von den Platten — und zwar handelt es sich um das blanke Schmiedeisen und das blanke und verrostete Gußeisen der Vorversuche —, nachdem sie 10 Minuten im ruhenden Elektrolyt verweilt hatten, das Potential gemessen wurde. Dann wurde frisches Wasser von oben zugeleitet und diametral dazu abgeleitet. Daß dabei die ganze eintauchende Oberfläche bespült wurde, zeigte sich daran, daß das an der Platte sich bildende Hydroxyd aus ihrer unmittelbaren Nähe, in der es sonst verweilte, verschwand. Es wurde bei diesen Versuchen ganz besonders darauf geachtet, daß keine Niveauschwankungen eintraten. Jedoch konnte nicht verhindert werden, daß der Wasserstrom inkonstant war und die pro Stunde durchfließende Wassermenge der drei Versuche differierte. Sie betrug für das blanke Schmiedeisen 10,3 l, für das blanke Gußeisen 7,16 l und für das verrostete Gußeisen 8,3 l.

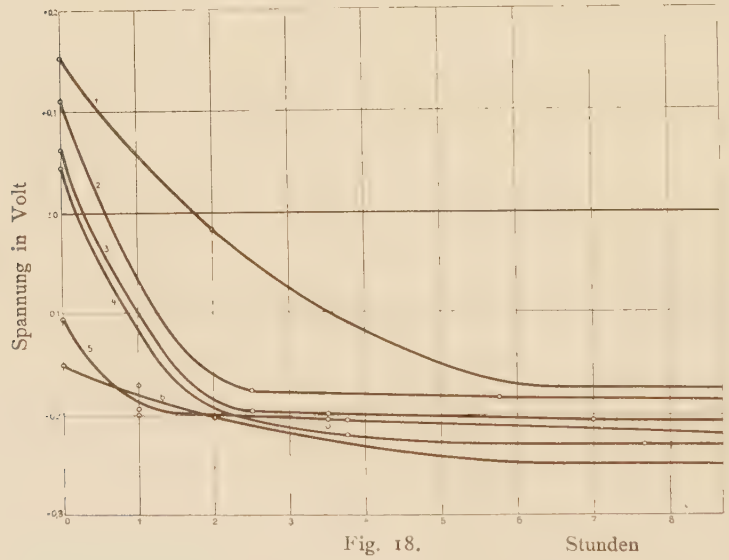

Fig. 18.

Indessen zeigen alle Versuche, daß das fließende Wasser veredelnd auf das Potential wirkt. Dies zeigt sich in einem Wachsen der Spannung nach der edleren Seite zu (Fig. 17). Der gestrichelte Teil der Schaulinien entspricht der Spannungsänderung in fließendem, der ausgezogene in ruhendem Elektrolyt. Es entspricht Schaulinie 1 dem blanken Schmiedeisen, 2 dem blanken Gußeisen und 3 dem verrosteten Gußeisen. Nur bei diesem scheint das Gegenteil einzutreten. Im Vergleich aber zum Spannungsabfall bei ruhendem Elektrolyt ist dieser sehr gering (Fig. 16, Schaulinie 5). Man gewinnt den Eindruck, als strebe hier die veredelnde Wirkung einem Maximum zu.

b) Spannungsreihe: Schmiedeisen, Stahl, Gußeisen. In Versuch 85 bis 93 wurden nun die Potentialänderungen der Eisenmaterialien 1 bis 6 und 11 bis 13 aus Tabelle 2

gemessen. Wie die Schaulinien in Fig. 18 zeigen, lassen sich hier zwei Gruppen voneinander unterscheiden, nämlich eine erste, deren Vertreter ein edles, und eine zweite, deren Vertreter ein unedles Anfangspotential dem Elektrolyt gegenüber besitzen. Alle Potentiale verändern sich mehr oder weniger rasch in dem bereits angedeuteten Sinne, sie streben einem Potential von ca. 0,2 Volt nach der unedleren Seite zu, und zwar wird dieses um so langsamer erreicht, je höher das positive Anfangspotential war. Von da ab ändert es sich nicht wesentlich. In Fig. 18 entsprechen die Schaulinien folgenden Materialien:

Tabelle 5.

Schaulinie	Material	π_0	π_8	Material
1	Schmiedeisen I . . .	+ 0,152	— 0,177	Schmiedeisen I
2	hartem Stahl	+ 0,112	— 0,188	harter Stahl
3	weichem Stahl . . .	+ 0,062	— 0,206	weicher Stahl
4	Flußeisen I	+ 0,044	— 0,208	Schmiedeisen II
5	Holzkohleneisen . . .	— 0,099	— 0,212	Holzkohleneisen
	Schmiedeisen II . . .	— 0,106	— 0,228	Gußeisen II
	Flußeisen II	— 0,107	— 0,233	Flußeisen I
	Gußeisen II	— 0,109	— 0,233	Flußeisen II
6	Gußeisen I	— 0,149	— 0,250	Gußeisen I

Der Übersichtlichkeit halber sind hier in Schaulinie 5 vier Sorten zusammengefaßt worden, da sich ihre Schaulinien fast decken. Die Schaulinie selbst entspricht den Mittelwerten der sie begleitenden gemessenen Punkte. Die Reihenfolge der in Tabelle 5 (zweite Spalte) aufgeführten Materialien entspricht auch der Reihenfolge der Anfangspotentiale, beginnend mit den höchsten positiven und endend mit dem höchsten negativen (dritte Spalte: π_0). In der nächsten Spalte finden sich die Potentiale nach acht Stunden (π_8) in gleichem Sinne geordnet und dahinter die diesen entsprechende Reihenfolge der Eisensorte. Wie man sieht, ist hier die Stellung einiger Materialien vertauscht. Schmiedeisen I, die Stahle, das Holzkohleneisen und das Gußeisen I bleiben in ihren Positionen. An Stelle von Flußeisen I rückt das Schmiedeisen II, an dessen Stelle das Gußeisen II und dann erst folgen die beiden Flußeisensorten. Will man aus dieser Beobachtung einen Schluß auf die Rostneigung ziehen, so läßt sich sagen, daß schon nach wenigen Stunden die Neigungen nur mehr wenig differieren und dabei Platzwechsel in der Reihenfolge stattfinden. Immerhin bleibt es interessant, daß diejenigen Materialien, deren Anfangspotential stark von dem anderer verschieden war, sich an diesem Platzwechsel nicht beteiligen. Dies gilt insbesondere vom Schmiedeisen I, den Stahlen und von Gußeisen I.

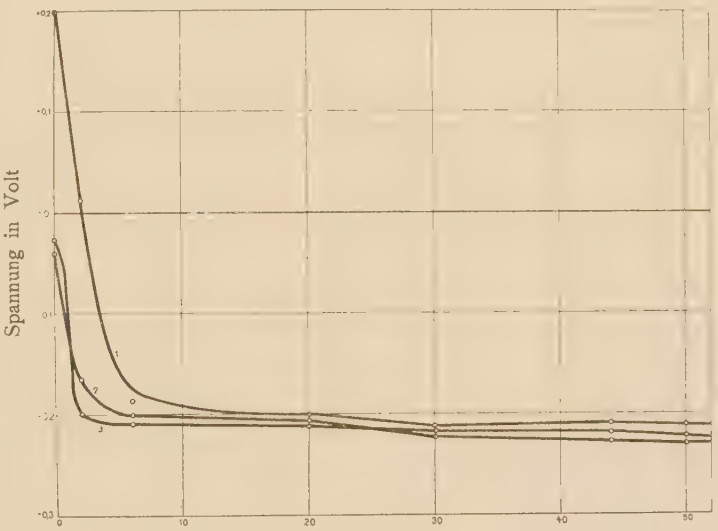

Fig. 19.

Diese Versuche sind in ihren Resultaten dadurch getrübt, daß sie nicht gleichzeitig ausgeführt werden konnten, und somit die Versuchsbedingungen nicht unbedingt gleich waren.

Es wurden daher in Versuch 94 für drei jener Platten die Messungen wiederholt, und zwar so, daß sie unmittelbar nacheinander in dieselbe Anordnung gebracht wurden. Die benetzte Oberfläche berechnet sich bei allen aus den Dimensionen 69 : 69 : 6 mm. Tabelle 6 gibt die Potentialmessungen an, die an ihnen ausgeführt wurden.

Tabelle 6.

Zeit in Stunden	Schmiedeisen I	Flußeisen II	Gußeisen I	Bemerkungen
0	+ 0,204	— 0,028	— 0,039	Schlieren an allen Platten, alle Flüssigkeiten trüb und Bodensatz.
2	+ 0,012	— 0,200	— 0,164	
6	— 0,188	— 0,209	— 0,200	
20	— 0,200	— 0,210	— 0,206	
30	— 0,212	— 0,218	— 0,222	
44	— 0,210	— 0,217	— 0,227	Alle Platten dunkelgrün mit Rostflecken.
50	— 0,211	— 0,223	— 0,230	

Wie man sieht, handelte es sich hierbei um das Schmiedeisen I, das Flußeisen II und das Gußeisen I. Der Versuch dauerte 50 Stunden, während welcher sieben Messungen ausgeführt wurden. Diese sind natürlich durch die Diffusion von Chlorkali aus dem Heber der Elektrode stark beeinflußt, doch kann man annehmen, daß dieser Fehler bei allen Versuchen gleich stark ist. Es bestätigt sich die Beobachtung der vorherigen Versuche, daß nämlich anfängliche große Unterschiede sehr bald verschwinden, sich immerhin aber trotz Platzwechsels auch nach zwei Tagen bemerkbar machen. Die Schaulinien 2 u. 3 in Fig. 19 schneiden sich zweimal, und zwar entspricht Schaulinie 1 dem Schmiedeisen I, 2 dem Flußeisen II und 3 dem Gußeisen I. Es ist anzunehmen, daß auch nach längerer Frist keine wesentliche Veränderung eintritt, zumal nach dem Aussehen der Platten der Rostprozeß schon kräftig eingesetzt hatte.

Fig. 20.

c) Spannungsreihe: Flußeisen, Nickel-, Wolfram- und Chromstahl. In gleicher Weise wurden nun auch für die Nickel-, Wolfram- und Chromstahle die Potentialsprünge gemessen, und zwar wurde auch hier vergleichshalber das Flußeisen I herzugezogen.

Versuch 95 bis 98. Den Verlauf der Spannungen während der ersten acht Stunden zeigt Fig. 20. Die Schaulinien entsprechen den Materialien in folgender Reihe:

Tabelle 7.

Nr.	Material	π_0	π_8
1	25 proz. Nickelstahl	+ 0,312	+ 0,392
2	5 proz. Nickelstahl	+ 0,184	— 0,162
3	Chromstahl	+ 0,114	— 0,201
4	Flußeisen I	+ 0,044	— 0,233
5	Wolframstahl	— 0,138	— 0,201

Die beiden folgenden, in Tabelle 7 angeführten Spalten geben die Potentiale zu Anfang und nach acht Stunden wieder. Wie man sieht, tritt auch hier ein Platzwechsel ein, indem der Wolframstahl nach dieser Frist weniger unedel ist als das Flußeisen.

Ein besonderes Interesse beansprucht hier der 25 proz. Nickelstahl, Schaulinie 1. Die Spannung ändert sich im umgekehrten Sinne als bei allen anderen Versuchen. Der Nickelstahl nimmt im Leitungswasser ein gesteigertes edles Potential an, das noch nach 46 Stunden bestand

und wohl auf den allmählichen Gasverlust der Flüssigkeit zurückzuführen ist. Die Platte selbst blieb im Gegensatz zu allen anderen vollständig blank und trug nur einige Gasblasen. Trotz Bewegen der Platte behielt sie die angezeigte hohe positive Spannung.[1]

C. Zusammenfassung.

Aus dem so gewonnenen Beobachtungsmaterial lassen sich nun verschiedene Schlüsse ziehen, die nicht nur für den Rostprozeß selbst, sondern auch für die Beurteilung von Eisensorten in ihrem Verhalten zu korrodierenden Agentien von Interesse sind.

Die Untersuchungen des ersten Teiles haben gezeigt, daß Spannungsdifferenzen zwischen den verschiedensten Materialien bestehen, sobald diese mit ein und demselben Elektrolyt in Berührung kommen. Dies ist für diejenigen Fälle der Praxis von Interesse, wo in einer Anlage mehrere verschiedene Materialien verwendet werden (33 und 44). Aber die Versuche lehren, daß es für die Spannung zwischen zwei solchen verschiedenen Materialien von Wichtigkeit ist, ob sie leitend miteinander verbunden sind oder nicht. Im ersteren Falle streben beide einem Ausgleich zu, der bald erreicht wird, im zweiten wird dieser Ausgleich wesentlich verzögert. Auch zeigen die Versuche, daß es für ein Metall, das in ruhendem Wasser der Korrosion unterliegt, nicht gleichgültig ist, ob es sich in diesem allein befindet oder nicht. E. Heyn und O. Bauer haben in der öfters zitierten Arbeit gezeigt, daß das Verhältnis zwischen der eintauchenden Eisenoberfläche und der Flüssigkeitsmenge, sowie der Oberfläche, durch die der Sauerstoff diffundiert, von Wichtigkeit für die Rostgeschwindigkeit ist (44, 11 u. f.).

Die oben beschriebenen Versuche zeigen, daß in allen Fällen, in denen zwei Platten im gleichen Gefäß hingen, Korrosion eintrat, die sich in der Bildung von hellgrünen Schlieren an den Platten äußerte. Hingen dagegen die Platten einzeln in den gleichdimensionierten Gefäßen, war somit die Eisenoberfläche um die Hälfte kleiner, die Flüssigkeitsoberfläche um den Querschnitt einer Platte größer, so trat dennoch in gleicher Zeit nicht immer Korrosion ein, was sich besonders am 25proz. Nickelstahl deutlich zeigte. Dagegen kommt dort die Verteilung des Sauerstoffs in Betracht. Schon oben wurde gezeigt, daß dieser bei Platten aus verschiedenartigem Material zunächst fast ganz auf das unedlere wirken kann und der Zeit nach auch dieses so lange rosten lassen wird, als das andere sein edleres Potential behält. Je größer demnach der Unterschied zwischen den Materialien ist, um so länger wird diese einseitige Verteilung dauern und um so stärker wird das unedlere Metall angegriffen. Indes zeigen die Versuche bei nicht sehr verschiedenen Materialien (Fig. 9, Schaulinien 2 und 4), daß mehr oder weniger bald Polwechsel eintritt, indem nun das unedle Metall durch das ausgeschiedene Oxyd geschützt und demnach das edlere Metall negativ wird. So mag es sich erklären, warum in diesen Versuchen bei allen Materialien Korrosion eintrat. Man hat also bei solchen Versuchen, in denen mehrere Eisenstücke, leitend oder nicht leitend miteinander verbunden, sich im gleichen Gefäß befinden, auch auf die gegenseitige Beeinflussung zu achten.

Aber auch auf die Form des Rostes scheint die Anwesenheit anderer Platten einen Einfluß zu haben, zeigte es sich doch, daß der entstandene Rost und auch die hell- bis dunkelgrüne Schicht, die sich beim Rosten bildet, dann zumeist weit schwerer zu entfernen war, wenn sich die betreffende Platte allein in einem Gefäß befand — es wurden nämlich alle Platten unmittelbar nach dem Versuch mit einem trockenen Tuche abgerieben —. Daß aber der anhaftende Rost von nicht zu unterschätzender Bedeutung für die Rostgeschwindigkeit ist, zeigen die Versuche mit verrosteten Platten. In der Literatur findet man vielfach die Ansicht, daß bereits vorhandener Rost beschleunigend auf den Rostprozeß wirke. Das edle Potential, das indessen die Messungen an verrosteten Platten zeigte, straft diese Ansicht Lügen. Die beschleunigende Wirkung von bereits vorhandenem Rost erstreckt sich in flüssigem Wasser, zu dem Sauerstoff und Kohlensäure freien Zutritt haben, weit mehr auf die umliegenden blanken Partien, als auf das dem Rostfleck unterliegende Metall.

Die Untersuchungen haben ferner gezeigt, daß es für den Rostprozeß von Wichtigkeit ist, ob der Elektrolyt ruhig ist oder ständig erneuert wird, wobei letzteres eine veredelnde

1) Vergl. die Stellung des hochprozentigen Nickelstahles bei C. Diegel (33, Tafel VIII).

Wirkung zu haben scheint, die sowohl auf den Sauerstoffgehalt des frischen Wassers, als auch auf die mechanische Entfernung von bereits entstandenem Hydroxyd zurückzuführen ist. Es wurde angedeutet, daß dabei die Geschwindigkeit der Erneuerung (Anzahl Liter pro Stunde) und daß die Oberflächenbeschaffenheit, ob blank oder verrostet, von Einfluß sind.

Des weiteren zeigen die Messungen, daß in ruhendem Elektrolyt alle Eisensorten mit Ausnahme des 25proz. Nickelstahls nach wenigen Stunden keine wesentlichen Veränderungen in ihrer Rostneigung erfahren und daß Unterschiede bei verschiedenartigem Material nur anfänglich von Bedeutung sind. In dieser Zeit hat bei fast allen der Rostprozeß eingesetzt, und von da ab spielt der gebildete Rost und die Haftfestigkeit des Metalls für diesen eine große Rolle.

Wenn also ein Eisen beispielsweise den wechselnden Einflüssen der Witterung ausgesetzt ist, so wird es sich ganz verschieden verhalten, je nachdem, ob es noch blank oder schon angegriffen ist, es wird sich anders verhalten, je nachdem, ob der sich bildende Rost, resp. das Oxydhydrat immer wieder abgeschwemmt wird oder aber, ob ihm Gelegenheit gegeben wird, festzuhaften und einzutrocknen. Wird es dann abermals befeuchtet, so sind die Bedingungen zum Rosten infolge der veränderten Oberfläche, der Porosität des Rostes, wieder andere. Dazu kommt die Veränderlichkeit der Zusammensetzung der atmosphärischen Niederschläge, der so überaus schädliche Gehalt der Gewitterregen an Ammonnitrat, auf den E. Heyn und O. Bauer (44, 41) aufmerksam machen. Ganz anders aber sind die Bedingungen in feuchter Luft. Die Wassermenge ist bedeutend kleiner, die Sauerstoffkonzentration größer, also in größerem Maße Gelegenheit zur Bildung festen Oxyds und der mit diesem verbundenen porösen Oberfläche gegeben. Hier ist weit mehr die Oberflächenbeschaffenheit auch des blanken Metalls zu berücksichtigen und seine Fähigkeit Wasserdampf in Form von flüssigem Wasser zu kondensieren. Für Eisen, das im Erdboden liegt, kommt die Feuchtigkeit, die chemische Beschaffenheit desselben und das Absorptionsvermögen für Luftsauerstoff in Betracht.

Man sieht also, wie unrecht man tut, nach Beobachtungen aus dem täglichen Leben ein Material beurteilen zu wollen, wie wenig ein Fall aus der Praxis beweisen kann und wie sehr eine wissenschaftliche Behandlung der Rostfrage not tut.

C. Diegel fand im Gewichtsverlust der in Seewasser eingetauchten Platten eine Stütze für die von ihm aufgestellte Spannungsreihe und kam so zu den auf Seite 11 angeführten Schlußfolgerungen. Die in dieser Arbeit aufgestellte Spannungsreihe findet eine solche in der Reihenfolge der Potentialdifferenzen, ausgehend von der höchsten positiven und endend mit der höchsten negativen. Soweit beide Reihen auch differieren, so lassen sich doch beide Methoden zu einem einheitlichen Ergebnis zusammenfassen. In Tabelle 8 und 9 sind die Resultate noch einmal wiedergegeben:

Tabelle 8.

Nr.	nach Klemmenspannung	nach Einzelpotentialen		
		π_0	π_8	π_{60}
1	Schmiedeisen I	Schmiedeisen I	Schmiedeisen I	Schmiedeisen I
2	harter Stahl	harter Stahl	harter Stahl	—
3	Schmiedeisen II	weicher Stahl	weicher Stahl	—
4	Flußeisen I	Flußeisen I	Schmiedeisen II	—
5	Flußeisen II	Holzkohleneisen	Holzkohleneisen	Flußeisen II
6	weicher Stahl	Schmiedeisen II	Gußeisen II	—
7	Holzkohleneisen	Flußeisen II	Flußeisen I	—
8	Gußeisen I	Gußeisen II	Flußeisen II	—
9	Gußeisen II	Gußeisen I	Gußeisen I	Gußeisen I

Tabelle 9.

Nr.	nach Klemmenspannung	nach Einzelpotentialen	
		π_0	π_8
1	Nickelstahl 25proz.	Nickelstahl 25proz.	Nickelstahl 25proz.
2	Nickelstahl 5proz.	Nickelstahl 5proz.	Nickelstahl 5proz.
3	Chromstahl	Chromstahl	Chromstahl
4	Wolframstahl	Flußeisen I	Wolframstahl
5	Flußeisen I	Wolframstahl	Flußeisen I

Die Übereinstimmung ist in letzterer eine viel größere als in ersterer, indem hier nur in der Reihenfolge von π_0 ein Platzwechsel statthat.

Vergleicht man indes in Tabelle 8 die einzelnen Kolonnen, so wird man finden, daß in der ersteren die verschiedenen Eisensorten, so die Schmiedeeisen-, die Flußeisen- und die Roheisensorten unmittelbar nacheinander stehen und nur die beiden Stahle getrennt sind. In Kolonne 2 und 3 dagegen sind die Stahle stets nahe beieinander, während nun bald die Schmiedeisen-, bald die Gußeisen-, bald die Flußeisensorten getrennt stehen.

Leichter verständlich ist wohl die Gruppierung nach Kolonne 1, wonach die Rostneigung eines Materials mit seiner sonstigen Beschaffenheit, seiner chemischen Zusammensetzung, insbesondere mit Rücksicht auf seinen Kohlenstoffgehalt, aufs engste zusammenhinge. Vergegenwärtigt man sich weiterhin, auf welchem Wege jene Reihen gefunden wurden, so wird man sich auch für diese Auffassung und Reihenfolge entscheiden. Während nämlich bei der Messung der Einzelpotentiale stets nur einzelne Momente herausgegriffen werden können und somit jene mehr oder weniger einer glücklichen Wahl dieser unterliegt, nagelt die Beobachtung der Klemmenspannung nicht die einzelnen Werte fest, sondern richtet ihr Augenmerk mehr auf den allgemeinen Verlauf derselben. Da aber die gemessenen Potentialdifferenzen, wie Wiederholungen zeigten, niemals die gleichen sind, so ist es sehr wohl erklärlich, daß Änderungen in der Reihenfolge eintreten. Dies gilt insbesondere für Materialien, deren Rostneigungen nicht weit voneinander differieren, zum anderen aber auch in solchen Momenten, wo die Veränderung der Rostgeschwindigkeit sehr groß ist, zum Beispiel zu Anfang, also unmittelbar nach dem Eintauchen der Platten. In voller Übereinstimmung mit diesen Überlegungen zeigt sich denn auch ein größerer Parallelismus in der Reihenfolge von Kolonne 1 und 4, den Messungen nach 50 Stunden Versuchsdauer. Fällt somit die Entscheidung zugunsten der mit Hilfe von Klemmspannungsmessungen aufgestellten Reihenfolge aus, so soll damit nicht dieser Methode der Vorzug gegeben werden. Was sie an Präzision besitzt — der Umstand nämlich, daß jede der neun Platten achtmal in ihrem Verhalten beobachtet werden muß —, macht sie umständlich und zeitraubend. Bei der Messung der Einzelpotentiale dagegen wird jede Platte nur einmal vorgenommen und dabei zahlenmäßiger Aufschluß über die Höhe des Einzelpotentials gewonnen. Dagegen hat sie den Nachteil, daß der Elektrolyt durch Diffusion von Chlorkali verunreinigt werden kann.

Aus der Veränderung der Einzelpotentiale wird nun auch die Änderung der Klemmenspannung verständlich. Würden alle Eisenplatten gleich schnell rosten, so würden auch die Schaulinien der Einzelpotentiale alle den gleichen Verlauf haben. Da dies aber nicht der Fall ist, so findet eine Änderung und zwar eine Erhöhung der Klemmenspannung statt, die sich als Verzögerung bemerkbar macht und um so stärker ist, je größer die Unterschiede der Rostneigung sind. Diese sind aus dem Verlauf der Schaulinien in den Fig. 16 bis 20 nicht so leicht zu erkennen, als aus den Figuren der Klemmenspannungsmessungen, die die feinsten Veränderungen anzeigen.

Beide Methoden aber ergänzen sich und gestatten einen tieferen Einblick in die Eigenarten verschiedener Eisensorten.

Wie schon die Voruntersuchung zeigte, ließ das Verhalten gewisser Platten die Existenz eines edlen, positiven Potentials vermuten und dieser Vermutung wurde in Übereinstimmung mit anderen die Annahme eines Sauerstoffpotentials als Erklärung zugrunde gelegt (44). Durch Vorbehandlung mit Bichromat scheint die Konzentration dieser erhöht, durch Kochen mit alkalischem Pyrogallol erniedrigt zu werden, was allerdings nur einmal — in Abschnitt B I Versuch 12 — beobachtet wurde. Bei der Messung der Einzelpotentiale zeigte sich, daß gewisse Platten im Gegensatz zu anderen dem Elektrolyt gegenüber zunächst positiv waren, dann aber mehr oder weniger rasch negativ wurden. Auch diese Erscheinung findet Verständnis bei der Annahme einer solchen Sauerstoffelektrode, deren Konzentration im Wasser abnimmt, während das eigentliche Eisenpotential immer mehr zunimmt, um schließlich mehr oder weniger ganz zur Geltung zu kommen.

Taucht man also eine Eisenplatte in Wasser, so wirken zwei Kräfte zu gleicher Zeit, nämlich erstens der elektrolytische Lösungsdruck des Eisens und zweitens die Affinität des Sauerstoffs, der im Wasser gelöst ist und in es hineindiffundieren kann. Wäre kein Sauerstoff zugegen, so würde sich bald ein Gleichgewicht einstellen zwischem jenem Lösungsdruck und den vorhandenen Fe-Ionen. Da aber diese infolge Bildung von wenig ionisiertem Hydroxyd immer wieder ausscheiden, geht der Lösungsprozeß weiter. Er ist nun bedingt von der Konzentration des Sauerstoffs. Diese ist bei frischem Leitungswasser zunächst hoch, nimmt aber infolge von

Diffusion in die Atmosphäre und infolge Verbrauchs durch die gebildeten Eisenionen ab. Wird nun das Eisen von dem Wasser nicht angegriffen, wie z. B. der 25proz. Nickelstahl, so tritt nur ersteres ein, und der elektrolytische Lösungsdruck steigt nach der positiven Seite zu. Wird das Eisen wohl angegriffen, so tritt auch das letztere ein, der Lösungsdruck wächst nach der negativen Seite und strebt asymptotisch einem Grenzwert zu, der bedingt ist durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Luftsauerstoffs.

Da diese der Anordnung der Versuche gemäß für alle Platten die gleiche ist, so wird einerseits die Stetigkeit der Spannungswerte nach einigen Stunden erklärlich, andererseits sind diese ein Ausdruck für die Rostgeschwindigkeit selbst.

Nach obigem aber wären alle Rostneigungsunterschiede abhängig von der Fähigkeit eines Metalles, eine solche Sauerstoffelektrode zu bilden. Fragt man aber weiter nach den Bedingungen hierzu, so kommt als erstes die Oberflächenbeschaffenheit in Betracht. In der Tat scheint diese von großer Wichtigkeit zu sein, denn es zeigte sich hier eine auffallende Übereinstimmung in der Neigung zur Korrosion und in dem Aussehen des blanken Metalls, in der Leichtigkeit, mit der eine blanke Oberfläche durch Abschmirgeln zu erzielen war. So zeichneten sich insbesondere der Nickelstahl und das Schmiedeisen I der Versuche durch eine glatte Oberfläche aus, wohingegen das Gußeisen I nur schwer eine solche annahm. Man erkennt, von welcher Wichtigkeit die Herstellung einer solchen Oberfläche ist, und es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß die beobachteten Unterschiede bei der Wiederholung der Messung an einem Material auf die Unzulänglichkeit des Polierens von Hand zurückzuführen sind.

Im engsten Zusammenhang aber mit der Oberfläche steht die Struktur des Eisens. Wenn unter Berücksichtigung dieser die Reihen durchmustert werden, wie sie die ersten Spalten von Tabelle 8 und 9 wiedergeben, so will es scheinen, als ob diese tatsächlich von Einfluß wäre. Interessant ist jedenfalls die Stellung, die der harte Stahl im Gegensatz zum weichen, und die das Holzkohleneisen im Vergleich zum Gußeisen und die dieses wiederum zu den kohlenstoffärmeren Flußeisensorten einnimmt. Beim harten Stahl hat die Umwandlung in Ferrit und Cementit noch nicht in dem Maße stattgefunden wie beim weichen Stahl, er ist also homogener; ein gleiches gilt von den Nickelstahlen dank ihres die Unterkühlung befördernden Nickelgehaltes. Das Holzkohleneisen zeichnet sich im Gegensatz zum Gußeisen durch ein helleres, homogenes Gefüge aus. Weitere Schlüsse aber aus der chemischen Zusammensetzung der Versuchsplatten auf ihr Verhalten im Wasser ziehen zu wollen, muß als voreilig zurückgewiesen werden. Die Widersprüche, die die einschlägige Literatur enthält, sind eine nur zu dringende Warnung und ohne gründliche Kenntnis der verschiedenen Eisensorten mit den Mitteln metallographischer Forschungsmethoden wird eine Einigung wohl schwerlich erzielt werden.

Interessant ist die Stellung des Flußeisens II, das gegen verdünnte H_2SO_4 beständig ist, sich aber beim Verrosten als unbeständig erwies. Man erkennt wieder, daß das Verhalten gegen Säuren kein Kriterium für die Rostneigung sein kann.

Des Weiteren sei einer Ansicht gedacht, die in Technikerkreisen großes Ansehen genießt, nämlich der Meinung, daß der Kohlenstoffgehalt eines Eisens von ursächlichem Einfluß auf die Rostneigung ist. Die vorstehenden Untersuchungen dürften diesem Glauben ein Ende machen und dürften gezeigt haben, daß die Rolle des Kohlenstoffs nur eine mittelbare sein kann. In dieser Hinsicht behält die Frage einstweilen ein wissenschaftliches Interesse, dem Techniker aber wird es genügen, daß in ruhendem Wasser Unterschiede in der Rostneigung nach wenigen Stunden fast verschwinden.

Es entsteht nämlich die Frage, inwieweit jene Spannungsunterschiede, die amerikanische Forscher als lokalelektrische an einzelnen Eisenstücken feststellten (40 und 41), von den Gefügebestandteilen abhängig sind, ob nicht diese Unterschiede in der Bildung jener hypothetischen Sauerstoffelektrode aufweisen, sowie sie in obigen Versuchen am ganzen Material beobachtet wurden? Damit würden die bisher fruchtlosen Bemühungen, ein möglichst rostbeständiges Material herzustellen, der wissenschaftlichen Diskussion zugängig, und überhaupt das ganze Problem aus dem Zustand vagen Experimentierens in den rationeller Forschung übergehen.

Obige Resultate gelten indes nur bei den angewandten Versuchsbedingungen, streng genommen also nur für das Münchener Leitungswasser, doch ist es nicht unwahrscheinlich, daß sie auch auf andere Wasser anwendbar sind.

Daß ein wechselnder Gehalt an Kalk- und Magnesiasalzen die Rostgeschwindigkeit im einzelnen beeinflussen kann, zeigen die Untersuchungen von E. Heyn und O. Bauer. Es sei

daher auf diese hier nur verwiesen (44, 71, 72, 80, 81, 93, 98 und 99). Aus ihnen geht aber auch hervor, daß für den elektrolytischen Lösungsdruck der Gehalt des Elektrolyt an Sauerstoff von Wichtigkeit ist. Dieser wieder ist abhängig von der Menge an gelösten Salzen, und zwar sind beide einander umgekehrt porportional. Es ist somit wahrscheinlich, daß Eisen in hartem Wasser einen größeren Lösungsdruck besitzen wird als in weichem.

Im allgemeinen aber wird man wohl, sollte es sich um die Festsetzung einer Norm für die Bestimmung der Rostneigung handeln, einen anderen Elektrolyt wählen. Dank den Untersuchungen des Kgl. Materialprüfungsamtes Groß-Lichterfelde West (44) dürfte es heute nicht schwer werden, einen geeigneten Elektrolyt zu finden. Setzt man zum anderen auch die Bedingungen, als da sind das Verhältnis der eingetauchten Eisenoberfläche zur Elektrolytmenge und -oberfläche fest, so ist auch die Möglichkeit gegeben, Eisenmaterialien, wie sie in der Praxis verwendet werden, auf ihre Rostneigung zu prüfen und zwar nicht nur im voraus, sondern auch im Falle des Versagens.

Bei den hier ausgeführten Versuchen fällt die Entscheidung zugunsten des Schmiedeisens und zuungunsten des Gußeisens aus. Es würe indes verfehlt, dieses Resultat auf die ganze Art auszudehnen. Im allgemeinen aber stehen in diesem Wettstreit die Chancen weniger zugunsten des Gußeisens, da bei ihm die Möglichkeit inhomogener Struktur weit größer ist, als beim Schmiedeisen. Denn gerade diese Inhomogenität wirkt, wie man aus den Versuchen des ersten Abschnitts schließen kann, rostbefördernd. Zu diesem für das Gußeisen ungünstigen Resultat gelangen auch E. Heyn und O. Bauer durch Ermittlung des Grades der Verrostung (44, 33).

Für die Praxis aber ergibt sich daraus in erster Linie die Forderung möglichst homogenen Materials. Wenn dann Verrostung eintritt, so tritt sie auch gleichmäßig und nicht lokal auf, wobei dann eine größere oder kleinere Rostneigung nicht so schwer ins Gewicht fällt. Überall da aber, wo eine Verrostung unbedingt vermieden werden muß, wird man mit Vorteil zu dem Material greifen, das seiner Struktur und Gewinnung nach die größtmögliche Homogenität garantiert.

Wenn sich aber dann Fälle finden sollten, die diesem widersprechen, so wird eine Untersuchung an Ort und Stelle zu entscheiden haben, denn die Mannigfaltigkeit und Veränderlichkeit der Bedingungen, unter denen Verrostung stattfinden kann, sind weit schwerwiegender als die Unterschiede im Material selbst.

Anhang.

Literatur-Auszug.

Hier sind einige der wichtigsten Literaturangaben zusammengestellt, die für die vorstehenden Untersuchungen in Betracht kamen, und zwar sind sie nach der Jahreszahl ihrer Veröffentlichung geordnet.

1. Thénard: Sur l'Oxydation du fer par le concours de l'air et de l'eau. 1819. Ann. Chim. Phys. 11. 143.
2. M. Hall: A memoir on the combined agencies of oxygengas and of water in the Oxydation of iron. 1819. Quart. Journ. of Science. 7. 55.
3. Wetzlar: Über gegenseitige Metallreduktion. 1827. Schweigger 49. 484.
4. M. Hall: On the concealed agency of carbonic acid in determing the decom position of water by the contact of iron. 1828. New Quart. Journal of Science. Lit. and Art. 3. 262.
   do. 1828. Pogg. 14. 145.
5. M. Meyer: Über das Rosten des Eisens. 1831. J. techn. Chem. 10. 233.
6. Payen: Extrait des mémoires etc. sur l'Oxydation tuberculeuses du fer. 1836. Ann. Chim. Phys. 63. 405.
7. von Bonsdorff: Über die Oxydation der Metalle in der atmosphärischen Luft. 1837. Pogg. 42. 332.
8. Golfier-Besseyre: Eisen unter der Einwirkung von Kohlensäure und Wasser. 1851. Ann. Chem. Phys. (3) 32. 428.
   do. 1851. J. B. 358.
9. Medlock: Verhalten von Brunnen- und Flußwasser gegen Eisen. 1857. Dingl. pol. J. 146. 223.
   do. 1857. J. B. 643.
10. L. C. le Voir: Notiz über den Ammoniakgehalt des dest. Wassers und Eisenoxyds im stat. nasc. 1861. Journ. pr. Chem. 84. 327.
11. Becquerel: De la conservation de la fonte et du fer dans la meret dans l'eau douce. 1864. Compt. rend. 59. 15. 718.
12. F. C. Calvert: Über die Oxydation des Eisens. 1870. Dingl. polytechn. Journ. 196. 129.
    do. Compt. rend. 70. 453.
13. M. L. Gruner: Mémoire sur l'oxydabilité relative des fontes etc. sous l'action de l'air etc. 1883. Ann. des mines etc. 8. 3. 5.

14. M. Traube: Über die Mitwirkung des Wassers bei der langsamen Verbrennung des Zn, Pb, Fe und Palladium-Wasserstoffs. 1885. Ber. chem. Ges. 18. 1887.
15. Bericht über die Ergebnisse von Untersuchungen über die Beizbrüchigkeit des Eisens. 1890. Mitteilgn. d. Berliner techn. Versuchsanstalten. Erg.-Heft I.
16. B. Kosmann: Über die Korrossion von Fluß- und Schweißeisen und über den Zerfall von Legierungen. 1893. Stahl und Eisen 149.
do. Über die Entmischung (Läuterung) der Legierungen und der Zerfall der Metalle. 1893. Stahl und Eisen 507.
17. Über den Sauerstoffgehalt in Schweiß- und Flußeisen. 1893 Stahl und Eisen. 1895 376. 1899 265 und 269.
18. L. Spenrath: Chem.-phys. Untersuchungen der gebräuchlichen Eisenanstriche. 1895. Verhandl. d. Vereins z. Beförderung des Gewerbfleißes 245.
19. H. Otto: Verrostungsversuche mit Eisen und Stahlblechen. 1896. Stahl und Eisen 561.
20. R. Ihle: Über die sogenannte Autoxydation. 1897. Zeitschrift für phys. Chemie 22.
21. Finkener: Zusammensetzung von eisernen Blechen und Röhren, die sich beim Gebrauch nicht bewährt hatten. 1897. Mitteil. a. d. Berliner techn. Versuchsanstalten 227.
22. R. Meldrum: Aktion of water and saline solutions on metallic. iron. 1898. Ch. N. 78. 202.
23. C. Diegel: Die Beständigkeit der gebräuchlichsten Kupferlegierungen im Seewasser. 1898. Marinerundschau Heft 11.
24. L. E. Andés: Der Eisenrost. 1898.
25. E. Heyn: Untersuchungen über den Angriff des Eisens durch Wasser. 1900. Mitteilungen a. d. kgl. technischen Versuchsanstalten Berlin.
26. Über die elektrolytische Zerstörung der Rohrleitungen durch vagabundierende Ströme. 1900. Journ. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung 265.
27. Rudeloff: Bericht über die vergleichenden Untersuchungen von Schweiß- und Flußeisen auf den Widerstand gegen Rosten. 1902. Bericht a. d. Berliner technischen Versuchsanstalten.
28. Elektrizität als Rostungsursache bei Dampfkesseln. Mitteilungen a. d. Praxis des Dampfkessel- und Dampfmaschinenbetriebs 1903.
29. L. Vogt: Korrosionen in Dampfkesseln do. 1903.
30. H. Wedding: Ein besonderer Fall der Rostbildung an einem Messer. Sitz.-Ber. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfleißes in Preußen 1903.
31. Das Rosten des Eisens. 1903. Proced. Chem. Soc. 150.
32. M. Mugdan: Über das Rosten des Eisens und seine Passivität. 1903. Zeitschrift für Elektrochemie 442.
33. C. Diegel: Das Verhalten einiger Metalle im Seewasser. 1903. Verh. d. Ver. z. Beförd. d. Gewerbfl. in Preußen 93.
34. H. Rinne: Kesselmaterial und Kesselkorrossion. Zeitschrift d. bayr. Revisionsvereins 1904. 542.
35. O. Bauer: Über den Einfluß der Reihenfolge von Zusätzen zum Flußeisen auf die Widerstandsfähigkeit gegen verdünnte Schwefelsäure. 1905. Mitteil. d. Berliner techn. Versuchsanstalten 292.
36. A. Ledebur: Das Rosten und die Zerstörung des Eisens durch Flüssigkeiten. 1906. Handbuch d. Eisenhüttenkunde. 5. Auflage I. Abtl. 302.
37. Haber: Über die Autoxydation. 1906. Z. Phys. Chem. 34. 513.
38. Dunstan: Das Rosten des Eisens. 1907. Proc. Chem. Soc. 23. 63.
39. Davis: Die Korrossion des Eisens. Chem. Engineer 1907. 5. 174.
40. Cushman: Die Korrossion von Eisen eine elektrolytische Erscheinung. 1907. Americ. Soc. f. Testing Materials. (Chem. Zeit. 1907. 64. 794.)
41. Walker, Cederholm and Bent: The Corrosion of Iron and Steel. 1907. Journ. of the Americ. Chem. Soc. 29. 1251.
42. Über das Rosten des Eisens. 1907. The Iron and Coal Trades Review. Berg- und Hüttenmänn. Rundschau 4. 116.
43. Dudley: Der Einfluß von Leuchtgas a. d. Korrosion von in der Erde lagernden Eisenröhren. 1907. Americ. Chem. Soc. N. Y. S. (Chem. Zeit. 1907. 1185 u. 1908 Repert. 202).
44. E. Heyn und O. Bauer: Mitteilungen aus dem Königl. Material-Prüfungsamt. 1907. Heft I und II.

Belegzahlen.

Die Analyse der Materialien: 1, 7, 8, 9 und 10 wurde in liebenswürdiger Weise von der Aktiengesellschaft F. Krupp in Essen ausgeführt, von der diese auch zur Verfügung gestellt wurden.

Den Analysenresultaten der anderen Materialien liegen folgende Belegzahlen zugrunde:

Nr. 2. Flußeisen II.

Gesamtkohlenstoff (Bestimmung durch Verbrennen mit Chromschwefelsäure).

4,9125 g ergaben 0,0092 g Kohlensäure, entsprechend 0,051 % Kohlenstoff,
8,4200 g „ 0,0176 g „ „ 0,056 „ „
8,2947 g „ 0,0180 g „ „ 0,059 „ „

Im Mittel: 0,055 % Kohlenstoff.

Silicium.

5,0501 g ergaben 0,0111 g Kieselsäure, entsprechend 0,103 % Silicium.
4,9590 g „ 0,0108 g „ „ 0,102 „ „
Im Mittel: 0,103 % Silicium.

Phosphor (Bestimmung nach der a) Acetatmethode, b) Molybdatmethode.

a) 4,8877 g ergaben 0,0030 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,017 % Phosphor.
b) 5,1923 g „ 0,0020 g „ „ 0,011 „ „
Im Mittel: 0,014 % Phosphor.

Mangan (Bestimmung nach J. Pattinson, Journ. Chem. Soc. 1879. 365).

5,1216 g verbrauchten: a) 0,64 ccm $^n/_{10}$ $K_2Cr_2O_7$, entsprechend 0,172 % Mangan.
b) 0,89 „ „ „ „ 0,239 „ „
Im Mittel: 0,206 % Mangan.

Schwefel (Bestimmung nach A. Classen, Analyt. Chemie 518).

9,7291 g ergaben 0,0694 g Bariumsulfat, entsprechend 0,098 % Schwefel.
11,2918 g „ 0,1102 g „ „ 0,134 „ „
Im Mittel: 0,116 % Schwefel.

Wolfram (Bestimmung nach A. A. Blair, Chem. Analysis of Iron 201).

5,0333 g ergaben 0,0330 g Wolframsäure, entsprechend 0,523 % Wolfram.
5,2203 g „ 0,0327 g „ „ 0,497 „ „
Im Mittel: 0,510 % Wolfram.

Aluminium (Bestimmung nach A. A. Blair, Chem. Analysis of Iron 197).

9,7435 g ergaben 0,4268 g Aluminiumphosphat, entsprechend 0,972 % Aluminium.
9,5472 g „ 0,4860 g „ „ 1,130 „ „
Im Mittel: 1,050 % Aluminium.

Nr. 3. Schmiedeeisen I.

Gesamtkohlenstoff.

1,4467 g ergaben 0,0056 g Kohlensäure, entsprechend 0,0106 % Kohlenstoff.
3,0273 g „ 0,0102 g „ „ 0,00918 „ „
Im Mittel: 0,010 % Kohlenstoff.

Silicium.

4,9954 g ergaben 0,0017 g Kieselsäure, entsprechend 0,0169 % Silicium.
4,9165 g „ 0,0011 g „ „ 0,0115 „ „
Im Mittel: 0,014 % Silicium.

Phosphor.

4,9954 g ergaben 0,0083 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,047 % Phosphor.
4,9165 g „ 0,0079 g „ „ 0,045 „ „
Im Mittel: 0,046 % Phosphor.

Mangan.

4,8544 g verbrauchten 1,30 ccm $^n/_{10}$ $K_2Cr_2O_7$, entsprechend 0,368 % Mangan.
5,0796 g „ 1,32 „ „ „ „ 0,357 „ „
Im Mittel: 0,363 % Mangan.

Schwefel.

11,8753 g ergaben 0,0591 g Bariumsulfat, entsprechend 0,068 % Schwefel.
12,8556 g „ 0,0653 g „ „ 0,0693 „ „
Im Mittel: 0,069 % Schwefel.

Nr. 4. Schmiedeeisen II.

Gesamtkohlenstoff.

5,1407 g ergaben 0,0047 g Kohlensäure, entsprechend 0,025 % Kohlenstoff.
5,2050 g „ 0,0045 g „ „ 0,024 „ „
Im Mittel: 0,025 % Kohlenstoff.

Silicium.

5,6000 g ergaben 0,0002 g Kieselsäure, entsprechend 0,00009 g Silicium.
0,002 % Silicium.

Phosphor.

2,2400 g ergaben 0,1217 g Phosphormolybdänsäureanhydrid entspr. 0,0026 g Phosphor.
0,094 % Phosphor.

Mangan.

2,2400 g erfordern 1,8 ccm Permanganat (Titer: 0,00396 Mangan).
0,318 % Mangan.

Schwefel.

3,6345 g ergaben 0,0130 g Bariumsulfat, entsprechend 0,00178 g Schwefel.
0,049 % Schwefel.

Nr. 5. Weicher Stahl.

Gesamtkohlenstoff.

5,1540 g ergaben 0,0451 g Kohlensäure, entsprechend 0,239 % Kohlenstoff.
5,0227 g „ 0,0464 g „ „ 0,252 „ „
Im Mittel: 0,246 % Kohlenstoff.

Silicium.

5,3454 g ergaben 0,0360 g Kieselsäure, entsprechend 0,01693 g Silicium.
0,317 % Silicium.

Phosphor.

2,1382 g ergaben 0,0342 g Phosphormolybdänsäureanhydrid, entspr. 0,00058 g Phosphor.
0,028 % Phosphor.

Mangan.

2,1382 g erfordern 3,44 ccm Permanganat (Titer wie bei 4).
0,637 % Mangan.

Schwefel.

3,0907 g ergaben 0,0062 g Bariumsulfat, entsprechend 0,00085 g Schwefel.
0,027 % Schwefel.

Nr. 6. Harter Stahl.

Gesamtkohlenstoff.

5,0341 g ergaben 0,0487 g Kohlensäure, entsprechend 0,264 % Kohlenstoff.
5,1290 g „ 0,0516 g „ „ 0,274 „ „
Im Mittel: 0,269 % Kohlenstoff.

Silicium.

5,0615 g ergaben 0,0132 g Kieselsäure, entsprechend 0,006207 g Silicium.
0,123 % Silicium.

Phosphor.

2,0246 g ergaben 0,1076 g Phosphormolybdänsäureanhydrid entspr. 0,0001854 g Phosphor.
0,092 % Phosphor.

Mangan.

2,0246 g erfordern 7,40 ccm Permanganat (Titer wie bei 4).
1,447 % Mangan.

Schwefel.

3,0043 g ergaben 0,0082 g Bariumsulfat, entsprechend 0,001126 g Schwefel.
0,037 % Schwefel.

Nr. 11. Gußeisen I.

Gesamtkohlenstoff.

1,0790 g ergaben 0,1458 g Kohlensäure, entsprechend 3,689 % Kohlenstoff.
1,1172 g „ 0,1473 g „ „ 3,597 „ „
Im Mittel: 3,64 % Kohlenstoff.

Graphit. (Der Graphit wurde durch Lösen in Salpetersäure 1,2 und 2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad abgeschieden, auf Asbest filtriert und wie der Kohlenstoff mit Chromschwefelsäure verbrannt.)

2,1170 g ergaben 0,2354 g Kohlensäure, entsprechend 3,03 % Kohlenstoff.
3,03 % Graphit.

Silicium.

5,1367 g ergaben 0,3925 g Kieselsäure, entsprechend 3,57 % Silicium.
5,2251 g „ 0,3947 g „ „ 3,53 „ „
Im Mittel: 3,55 % Silicium.

Phosphor.

5,2251 g ergaben 0,0207 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,111 % Phosphor.
5,1367 g „ 0,0194 g „ „ 0,106 % „
Im Mittel: 0,109 % Phosphor.

Mangan.

5,1496 g verbrauchten a) 3,1 cm $^n/_{10}$ $K_2Cr_2O_7$, entsprechend 0,828 % Mangan.
b) 2,87 „ „ „ „ 0,766 „ „
c) 2,8 „ „ „ „ 0,748 „ „
Im Mittel: 0,781 % Mangan.

Schwefel.

6,6640 ergaben 0,0063 g Bariumsulfat, entsprechend 0,013 % Schwefel.
6,9892 „ 0,0044 g „ „ 0,009 „ „
Im Mittel: 0,011 % Schwefel.

Nr. 12. Gußeisen II.

Gesamt-Kohlenstoff.

2,9473 g ergaben 0,4475 g Kohlensäure, entsprechend 4,141 % Kohlenstoff.
2,1385 g „ 0,3157 g „ „ 4,025 „ „
3,0489 g „ 0,4564 g „ „ 4,082 „ „
Im Mittel: 4,083 % Gesamt-Kohlenstoff.

Graphit.

2,3385 g ergaben 0,3489 g Kohlensäure, entsprechend 4,069 % Kohlenstoff.
2,6898 g „ 0,3969 g „ „ 4,024 „ „
Im Mittel: 4,046 % Graphit.

Silicium.

5,1337 g ergaben 0,2525 g Kieselsäure, entsprechend 0,1187 g Silicium.
2,313 % Silicium.

Phosphor.

2,0535 g ergaben 1,3889 g Phosphormolybdänsäureanhydrid, entspr. 0,02393 g Phosphor.
1,165 % Phosphor.

Mangan.

2,0535 g erfordern 1,40 ccm Permanganat (Titer wie bei 4).
0,270 % Mangan.

Schwefel.

2,9839 g ergaben 0,0009 g Bariumsulfat, entsprechend 0,000124 g Schwefel.
0,004 % Schwefel.

Nr. 13. Holzkohleneisen.

Gesamt-Kohlenstoff.

2,0751 g ergaben 0,2726 g Kohlensäure, entsprechend 3,582 % Kohlenstoff.
2,4582 g „ 0,3281 g „ „ 3,640 „ „
2,0050 g „ 0,2684 g „ „ 3,651 „ „
Im Mittel: 3,624 % Gesamt-Kohlenstoff.

Graphit.

3,5970 g ergaben 0,3358 g Kohlensäure, entsprechend 2,546 % Kohlenstoff.
2,8398 g „ 0,2625 g „ „ 2,521 „ „
Im Mittel: 2,534 % Graphit.

Silicium.

5,2073 g ergaben 0,2161 g Kieselsäure, entsprechend 0,1016 g Silicium.
1,951 % Silicium.

Phosphor.

2,0829 g ergaben 0,8815 g Phosphormolybdänsäureanhydrid, entspr. 0,01519 g Phosphor.
0,729 % Phosphor.

Mangan.

2,0829 g erfordern 0,96 ccm Permanganat (Titer wie bei 4).
0,182 % Mangan.

Schwefel.

3,2247 g ergaben 0,0024 g Bariumsulfat, entsprechend 0,00033 g Schwefel.
0,010 % Schwefel.

Tabellarischer Auszug.

Die im nachstehenden angeführten Tabellen enthalten die wichtigsten Punkte aus den Beobachtungen der Spannungsänderungen in den Versuchen des ersten Teiles (Eisen gegen Eisen) und zwar ist die Zeit t in Minuten und der Ausschlag α des Lichtzeigers in Skalenteilen (mm) angegeben. Sie sind wie auf den Figuren zusammengefaßt und nach diesen geordnet.

Tabelle zu Fig. 2.

Versuch 1 Schaulinie 1		Versuch 2 Schaulinie 2		Versuch 3 Schaulinie 3	
t	α	t	α	t	α
0	+ 132	0	+ 30	0	+ 232
5	+ 93	2	+ 12	1	+ 134
10	+ 72	4	± 0	5	+ 70
12	+ 62	12	— 10	6	+ 68
39	+ 30	13	— 12	9	+ 68
48	+ 20	31	— 11	15	+ 77
61	+ 10	54	± 0	30	+ 99
72	+ 4	60	+ 4	90	+ 110
79	+ 3	90	+ 23	120	+ 115
83	± 0	120	+ 38		
96	± 0				

Tabelle zu Fig. 4.

Versuch 3 Schaulinie 1		Versuch 3 Schaulinie 2	
t	α	t	α
0	+ 200	0	+ 248
1	+ 193	10	+ 232
2	+ 192	16	+ 240
4	+ 193	20	+ 224
15	+ 220	25	+ 230
16	+ 213	30	+ 214
19	+ 214		
30	+ 240		
32	+ 232		

Tabelle zu Fig. 5.

Versuch 5 Schaulinie 1		Versuch 5 Schaulinie 2		Versuch 8 Schaulinie 3	
t	α	t	α	t	α
0	+ 60	0	+ 46	0	+ 70
10	+ 83	7	+ 57	1	+ 34
30	+ 83	9	+ 51	5	+ 10
60	+ 77	30	+ 30	22	± 0
90	+ 73	60	+ 18	60	— 3
120	+ 70	120	+ 10	120	— 4
180	+ 61	180	+ 9	180	— 4

Tabelle zu Fig. 6.

Versuch 6 Schaulinie 1		Versuch 9 Schaulinie 2	
t	α	t	α
0	+ 6	0	+ 11,2
9	+ 5	15	+ 12,2
18	+ 8	75	+ 8,2
60	+ 15	90	+ 8,4
72	+ 8,3		
90	+ 19		

Tabelle zu Fig. 7.

Versuch 10 Schaulinie 1		Versuch 11 Schaulinie 3		Versuch 12 Schaulinie 4	
t	α	t	α	t	α
0	+ 83	0	+ 12	0	— 20
2	+ 84,5	12	+ 50	1	+ 28
6	+ 80	42	+ 53	7	+ 1,8
12	+ 77	60	+ 49	60	+ 6,7
36	+ 76	180	+ 30	180	+ 5,3
75	+ 72	300	+ 12		
275	+ 71,5				
300	+ 65				

Tabelle zu Fig. 8.

Versuch 23 Schaulinie 1		Versuch 24		
		Bemerkung	t in Stdn.	α
t	α			
0	+ 36	Eintauchen		
60	+ 8,4	in Kalilauge	0	— 60
72	+ 20	(1 : 1)	1	— 4,2
78	+ 52,5		24	+ 34
96	+ 62,5	Eintauchen		
150	+ 52,5	in Wasser	24h 5′	+ 90
			41	+ 70

Tabelle zu Fig. 9.[1])

Schaulinie 1		Schaulinie 2		Schaulinie 4	
t	α	t	α	t	α
0	+ 13	0	+ 10	0	+ 30
10	+ 6	2	+ 14	1	+ 37,5
30	+ 2,5	10	+ 2,5	10	+ 16
50	+ 1	30	— 3	30	— 5
		50	— 4	50	— 5,2

Tabelle zu Fig. 10.

Schaulinie 5		Schaulinie 7	
t	α	t	α
0	+ 35	0	+ 10
5	+ 43	10	+ 41
10	+ 35	30	+ 25
30	+ 11,5	50	+ 2,5
50	+ 1		

Tabelle zu Fig. 11.

Schaulinie 3		Schaulinie 6		Schaulinie 8	
t	α	t	α	t	α
0	+ 6,5	0	+ 40	0	+ 15
5	+ 3	10	+ 60	10	+ 43,3
10	+ 6,5	30	+ 60	30	+ 48
30	+ 28	50	+ 45	50	+ 38
50	+ 50				

Tabelle zu Fig. 12.

Schaulinie 1		Schaulinie 2		Schaulinie 3	
t	α	t	α	t	α
0	+ 15	0	+ 39	0	+ 24
2	+ 13,5	2	+ 23	5	+ 52
25	+ 27	25	+ 44	25	+ 51
45	+ 29	45	+ 37	45	+ 43

Tabelle zu Fig. 13.

Schaulinie 4		Schaulinie 5		Schaulinie 6	
t	α	t	α	t	α
0	+ 30	0	+ 4	0	+ 12
6	+ 60	5	+ 36	10	+ 65
30	+ 71	25	+ 50	30	+ 115
50	+ 73	40	+ 45	60	+ 90

Tabelle zu Fig. 14.

Schaulinie 1		Schaulinie 2		Schaulinie 3	
t	α	t	α	t	α
0	+ 46	0	+ 27	0	— 25
10	+ 39	10	+ 11,5	2	+ 0
30	+ 32	30	+ 18,5	10	+ 13,5
50	+ 30,2	50	+ 23	30	+ 20,2
				50	+ 21,2

Die folgenden Tabellen enthalten die gemessenen Einzelpotentiale und zwar in der Reihenfolge der Schaulinien aus den Fig. 16 bis 20. Es bedeutet t die Zeit in Stunden und π die Spannung in Volt.

Tabelle 1. Schmiedeisen I.

Fig. 16, Schaulinie 1.

t	π	Bemerkungen
0	+ 0,152	wenig Schlieren, Eisen positiv
2	— 0,014	„ negativ
18	— 0,203	Eisen dunkelgrün mit Rostflecken

Tabelle 2. Schmiedeisen I.

Nach $1^1/_2$ stündiger Vorbehandlung mit 5 proz. Kaliumbichromat.

Fig. 16, Schaulinie 2.

t	π	Bemerkungen
0	+ 0,421	Gasblasen, Eisen positiv
1	+ 0,382	„ „ „
$3^1/_2$	+ 0,365	„ „ „
$5^1/_2$	+ 0,358	Flüssigkeit klar, Eisen positiv
$21^1/_2$	+ 0,426	Eisen blank wie zu Beginn

Tabelle 3. Schmiedeisen I.

Nach Vorbehandeln in alkalischem Pyrogallol.

Fig. 16, Schaulinie 3.

t	π	Bemerkungen
0	+ 0,221	Eisen positiv
$^1/_2$	+ 0,081	„ „
$2^1/_2$	— 0,090	„ negativ

Tabelle 4. Gußeisen I.

Blank.

Fig. 16, Schaulinie 4.

t	π	Bemerkungen
0	— 0,149	stark Schlieren, Eisen negativ
2	— 0,204	
17	— 0,231	Eisen dunkelgrün mit Rostflecken

1) Die aus den Versuchen 25 bis 60 angeführten Daten entsprechen den Mittelwerten der einzelnen Versuche, die, wie im Text Seite 20 u. f. ausgeführt ist, zusammengefaßt wurden.

Tabelle 5. Gußeisen I.
Verrostet.
Fig. 16, Schaulinie 5.

t	π	Bemerkungen
0	+ 0,030	wenig Schlieren, Eisen positiv
1	— 0,053	stark Schlieren, Eisen negativ
$2^1/_3$	— 0,106	„ „ „ „
7	— 0,131	„ „ „ „
$21^1/_2$	— 0,173	Eisen schwarzgrün m. Rostflecken

Tabelle 6. Walzhaut.
Fig. 16, Schaulinie 6.

t	π	Bemerkungen
0	+ 0,245	Eisen positiv
2	+ 0,102	wenig Schlieren, Eisen positiv
$4^1/_2$	+ 0,110	„ „ „ „
8	+ 0,094	„ „ „ „
$22^1/_2$	+ 0,045	Die Flüssigkeit ist ganz trüb, Eisen trägt vereinz. Rostflecken

Tabelle 7. Gußhaut.
Fig. 16, Schaulinie 7.

t	π	Bemerkungen
0	+ 0,198	wenig Schlieren, Eisen positiv
$1^1/_2$	+ 0,056	„ „ „ „
$4^1/_2$	+ 0,028	„ „ „ „
$7^2/_3$	+ 0,005	Flüssigkeit trüb
$22^1/_2$	— 0,065	Eisen negativ, trägt vereinzelte Rostflecken

Tabelle 8. Oxydiertes Schmiedeisen II.
Fig. 16, Schaulinie 8.

t	π	Bemerkungen
0	+ 0,195	wenig Schlieren, Eisen positiv
$1^1/_2$	+ 0,136	„ „ „ „
$4^1/_2$	+ 0,163	Flüssigkeit trüb, Eisen positiv
$7^1/_2$	+ 0,199	
$22^1/_2$	+ 0,241	Eisen trägt wenige Rostflecken

Tabelle 9. Schmiedeisen I.
Blank, bei fließendem Wasser.
Fig. 17, Schaulinie 1.

t	π	Bemerkungen
0	+ 0,126	ruhendes Wasser
$^1/_4$	+ 0,168	fließendes Wasser
$^1/_2$	+ 0,180	„ „
1	+ 0,131	ruhendes Wasser

Tabelle 10. Gußeisen I.
Blank, bei fließendem Wasser.
Fig. 17, Schaulinie 2.

t	π	Bemerkungen
0	— 0,159	ruhendes Wasser
$^1/_4$	— 0,147	fließendes Wasser
$^5/_{12}$	— 0,130	„ „
$^7/_{12}$	— 0,115	„ „
$^{10}/_{12}$	— 0,157	ruhendes Wasser

Tabelle 11. Gußeisen I.
Verrostet, bei fließendem Wasser.
Fig. 17, Schaulinie 3.

t	π	Bemerkungen
0	— 0,103	ruhendes Wasser
$^1/_4$	— 0,103	fließendes Wasser
$^1/_2$	— 0,113	„ „
$^3/_4$	— 0,113	„ „
$2^3/_4$	— 0,128	ruhendes Wasser

Schmiedeisen I, s. Tabelle I.
Fig. 18, Schaulinie 1.

Tabelle 12. Harter Stahl.
Fig. 18, Schaulinie 2.

t	π	Bemerkungen
0	+ 0,112	wenig Schlieren, Eisen positiv
$2^1/_2$	— 0,178	„ „ „ negativ
$5^3/_4$	— 0,183	„ „ „ „
17	— 0,203	Eisen hellgrün ohne Rostflecken, Flüssigkeit trüb

Tabelle 13. Weicher Stahl.
Fig. 18, Schaulinie 3.

t	π	Bemerkungen
0	+ 0,062	Schlieren, Eisen positiv
$2^1/_2$	— 0,198	„ „ negativ
$5^3/_4$	— 0,204	„ „ „
17	— 0,208	Eisen hellgrün ohne Rostflecken

Tabelle 14. Flußeisen I.
Fig. 18, Schaulinie 4.

t	π	Bemerkungen
0	+ 0,044	Schlieren, Eisen positiv
$1^2/_3$	— 0,201	„ „ negativ
$3^3/_4$	— 0,207	„ „ „
$7^2/_3$	— 0,231	„ „ „
$22^1/_2$	— 0,280	Eisen trägt fest anhaftendes dunkelgrünes Oxyd

Tabelle 15. Holzkohleneisen.
Fig. 18, Schaulinie 5.

t	π	Bemerkungen
0	— 0,099	Schlieren, Eisen negativ
1	— 0,170	„ „ „
$15^1/_2$	— 0,214	„ „ „
17	— 0,217	Eisen dunkelgrün mit lose haftenden Rostflecken

Tabelle 16. Schmiedeisen II.
Fig. 18, Schaulinie 5.

t	π	Bemerkungen
0	— 0,106	Schlieren, Eisen negativ
1	— 0,195	„ „ „
$3^1/_2$	— 0,199	„ „ „
7	— 0,204	Flüssigkeit gleichmäßig trüb
22	— 0,211	Eisen dunkelgrün mit Rostflecken

Tabelle 17. Flußeisen II.
Fig. 18, Schaulinie 5.

t	π	Bemerkungen
0	— 0,107	Schlieren, Eisen negativ
$1^5/_{12}$	— 0,201	„ „ „
$3^1/_2$	— 0,209	„ „ „
$7^1/_2$	— 0,231	Flüssigkeit stark trüb
22	— 0,282	Eisen dunkelgrün mit lose haftenden Rostflecken

Tabelle 18. Gußeisen II.
Fig. 18, Schaulinie 5.

t	π	Bemerkungen
0	— 0,109	Schlieren, Eisen negativ
1	— 0,199	„ „ „
$15^1/_2$	— 0,230	Eisen dunkelgrün mit lose haftendem Rost

Gußeisen I, siehe Tabelle 4.
Fig. 18, Schaulinie 6.

Tabelle 19. 25proz. Nickelstahl.
Fig. 20, Schaulinie 1.

t	π	Bemerkungen
0	+ 0,312	keine Schlieren, Eisen positiv
1	+ 0,360	„ „ „ „
$3^1/_2$	+ 0,393	Gasblasen, Eisen positiv
$5^1/_2$	+ 0,392	„ „ „
46	+ 0,426	Eisen blank wie zu Beginn

Tabelle 20. 5proz. Nickelstahl.
Fig. 20, Schaulinie 2.

t	π	Bemerkungen
0	+ 0,184	wenig Schlieren, Eisen positiv
1	— 0,125	„ „ „ negativ
$3^1/_2$	— 0,162	stark „ „ „
$5^1/_2$	— 0,162	„ „ „ „
46	— 0,187	Eisen dunkelgrün mit Rostflecken

Tabelle 21. Chromstahl.
Fig. 20, Schaulinie 3.

t	π	Bemerkungen
0	+ 0,114	Schlieren, Eisen positiv
$1^3/_4$	— 0,151	„ „ negativ
$3^3/_4$	— 0,176	„ „ „
$7^3/_4$	— 0,201	Flüssigkeit ganz trüb
$22^1/_2$	— 0,206	Eisen mit fest anhaftendem schwarzgrünem Oxyd

Flußeisen I, siehe Tabelle 14.
Fig. 20, Schaulinie 4.

Tabelle 22. Wolframstahl.
Fig. 20, Schaulinie 5.

t	π	Bemerkungen
0	— 0,138	Schlieren, Eisen negativ
$1^1/_6$	— 0,189	„ „ „
$3^3/_4$	— 0,199	„ „ „
$5^3/_4$	— 0,197	Flüssigkeit ganz trüb
46	— 0,219	Eisen dunkelgrün mit Rostflecken

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. d. S.